

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-531096

(P2017-531096A)

(43) 公表日 平成29年10月19日(2017. 10. 19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C 28/00 (2006. 01)</b>	C 2 3 C 28/00	Z 4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 15/04 (2006. 01)</b>	B 3 2 B 15/04	Z 4 K 0 3 0
<b>C 2 3 C 16/42 (2006. 01)</b>	C 2 3 C 16/42	4 K 0 4 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願2017-515793 (P2017-515793)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月22日 (2015. 9. 22)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月26日 (2017. 4. 26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/051326  
 (87) 国際公開番号 W02016/048944  
 (87) 国際公開日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31)  
 (31) 優先権主張番号 62/053, 486  
 (32) 優先日 平成26年9月22日 (2014. 9. 22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3  
 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人  
 (74) 代理人 100128381  
 弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100162352  
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚性を有する内燃機関構成部品及びその製造方法

(57) 【要約】

防汚（例えば、耐コーキング）性を有する内燃機関の構成部品であって、前記構成部品が、金属表面と、当該金属表面の少なくとも一部分上の、ケイ素、酸素、及び水素を含むプラズマ蒸着形成層と、当該層の表面の少なくとも一部分上の、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物の防汚コーティングと、を含む、構成部品。

【選択図】 図 3 B

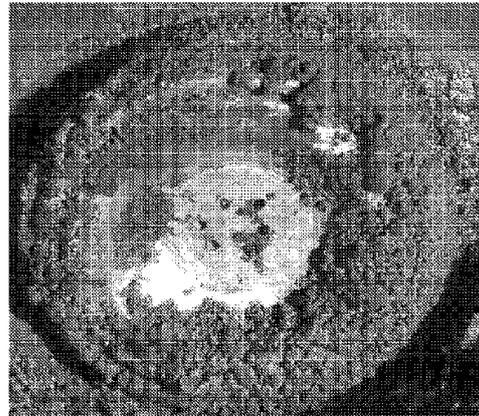


FIG. 3B

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

防汚（例えば、耐コーキング）性を有する内燃機関の構成部品であって、前記構成部品が、

金属表面と、

前記金属表面の少なくとも一部分上の、ケイ素、酸素、及び水素を含むプラズマ蒸着形成層と、

前記層の表面の少なくとも一部分上の、少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物の防汚コーティングと、を含む、構成部品。

## 【請求項 2】

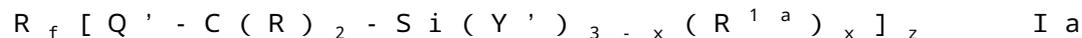
前記層が、オルガノシリコン又はシラン化合物のうちの少なくとも 1 つを含むガスをイオン化することによって形成された、請求項 1 に記載の構成部品。

## 【請求項 3】

前記金属表面が、前記層の前記プラズマ蒸着の前に酸素プラズマに曝露された、請求項 1 又は 2 に記載の構成部品。

## 【請求項 4】

少なくとも 1 つのシラン基を含む前記少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、式 I a のポリフルオロポリエーテルシラン



[ 式中、 $R_f$  は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、

$Q'$  は、有機二価連結基であり、

各  $R$  は独立して、水素又は  $C_{1-4}$  アルキル基であり、

各  $Y'$  は、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、及びアリーロキシ基からなる群から独立して選択される加水分解性基であり、

$R^{1a}$  は、 $C_{1-8}$  アルキル基又はフェニル基であり、

$x$  は、0 又は 1 又は 2 であり、

$z$  は、1、2、3、又は 4 である。 ] である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の構成部品。

## 【請求項 5】

前記ポリフルオロポリエーテルセグメント、 $R_f$  が、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$  [ 式中、 $Z$  はペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、この各々が直鎖状、分枝状、又は環状であることができ、1 ~ 9 個の炭素原子及び酸素含有又は酸素置換の場合に 4 個までの酸素原子を有することができ、 $n$  は 1 ~ 12 の整数である。 ]、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるペルフッ素化繰返し単位を含む、請求項 4 に記載の構成部品。

## 【請求項 6】

前記構成部品が、前記防汚コーティングが適用された後で高温に曝された、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の構成部品。

## 【請求項 7】

少なくとも 1 つのシラン基を含む前記少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、有機溶媒を更に含み、

少なくとも 1 つのシラン基を含む前記少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、酸を更に含み、

前記構成部品が、前記防汚コーティングの適用後に約 15 ~ 約 30 の範囲の温度で乾燥された、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の構成部品。

## 【請求項 8】

前記層が、少なくとも 10 原子%のケイ素、少なくとも 10 原子%の酸素、及び少なくとも 5 原子%の水素を含み、ここで全ての原子%の値は前記層の全原子量を基準としてお

10

20

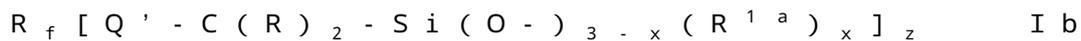
30

40

50

り、

前記防汚コーティングが、次式 I b



[ 式中、 $R_f$  は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、

$Q'$  は、有機二価連結基であり、

各  $R$  は独立して、水素又は  $C_{1-4}$  アルキル基であり、

$R^{1a}$  は、 $C_{1-8}$  アルキル基又はフェニル基であり、

$x$  は、0 又は 1 又は 2 であり、

$z$  は、1、2、3、又は 4 である。]

のポリフルオロポリエーテルシラン基を含むポリフルオロポリエーテル含有コーティングであり、これは少なくとも 1 つの共有結合を前記層と共有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の構成部品。 10

【請求項 9】

炭素又は窒素のうちの少なくとも 1 つの全原子含有量が前記層の全原子量を基準にして少なくとも 5 原子% であるように、前記層が炭素又は窒素の少なくとも 1 つを更に含む、請求項 8 に記載の構成部品。

【請求項 10】

前記金属表面がクロム又はクロム合金を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の構成部品。

【請求項 11】

前記防汚コーティングが、約 5500 を超える分子量を有するヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーを含み、

前記防汚コーティングが、(a) 10000 回の摩耗サイクル後に約 27% 未満減少する水接触角と、(b) 約 2 ~ 約 15 nm の厚さと、(c) 約 0.35 未満の一定摩擦係数と、を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の構成部品。

【請求項 12】

前記構成部品が、燃料噴射ノズル、燃料噴射装置本体、吸気弁、吸気路、排気弁、動弁装置構成部品、排気ヘッド、冷却系統、油路、ピストンクラウン、ピストンボウル、燃焼室、EGR 構成部品、又は空気/油分離器である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の構成部品。 30

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の構成部品を含む内燃機関。

【請求項 14】

ケイ素、酸素、及び水素を含む層を、前記構成部品の前記金属表面の少なくとも一部分上にプラズマ蒸着によって形成する工程と、

少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物を、前記ケイ素、酸素、及び水素を含む前記層の表面の少なくとも一部分に適用する工程と、を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の構成部品の製造方法。

【請求項 15】

前記ケイ素、酸素、及び水素を含む前記層を形成する工程が、オルガノシリコン又はシラン化合物のうちの少なくとも 1 つを含むガスをイオン化することを含む、請求項 14 に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[ 背景 ]

これまでに、内燃機関の一部に防汚（例えば、耐コーキング）性を付与するために様々な努力がなされてきた。かかる努力にもかかわらず、内燃機関の構成部品に防汚性を付与する改善された方法が引き続き必要とされている。

【0002】

## [ 概要 ]

本発明の一態様では、内燃機関の構成部品に防汚（例えば、耐コーキング）性が提供される。構成部品は、金属表面と、当該金属表面の少なくとも一部分上の、ケイ素、酸素、及び水素を含むプラズマ蒸着形成層と、当該層の表面の少なくとも一部分上の、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物の防汚コーティングと、を含む。

## 【 0 0 0 3 】

本発明の更なる態様では、内燃機関の構成部品に防汚性が提供され、防汚コーティングは、約5500を超える分子量を有するヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーを含み、この防汚コーティングは、(a)10000回の摩耗サイクル後に約27%未満減少する水接触角と、(b)約2~約15nmの厚さと、(c)約0.35未満の一定摩擦係数と、を有する。

10

## 【 0 0 0 4 】

本発明の別の態様では、本発明に従う防汚性を有する構成部品を含む内燃機関が提供される。

## 【 0 0 0 5 】

本発明の更なる態様では、防汚（例えば、耐コーキング）性を有する内燃機関の構成部品を製造するための方法が提供される。当該方法は、ケイ素、酸素、及び水素を含む層を、構成部品の金属表面の少なくとも一部分上にプラズマ蒸着によって形成する工程と、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物を、上記ケイ素、酸素、及び水素を含む層の表面の少なくとも一部分に適用する工程と、を含む。

20

## 【 0 0 0 6 】

本明細書で用いるとき、用語「アルキル」及び接頭語「アルク(alk)」は、直鎖基と分枝鎖基との両方及び環状基、例えば、シクロアルキルを包含する。特に指定のない限り、これらの基は1~20個の炭素原子を含有する。いくつかの実施形態では、これらの基は合計で10個までの炭素原子、8個までの炭素原子、6個までの炭素原子、又は4個までの炭素原子を有する。環状基は、単環式でも、又は多環式でもよく、好ましくは3~10個の環炭素原子を有する。

## 【 0 0 0 7 】

用語「アルキレン」は、上に定義された「アルキル」基の二価の形態である。

30

## 【 0 0 0 8 】

他に示されない限り、用語「ハロゲン」は、ハロゲン原子又は1つ以上のハロゲン原子を指し、塩素、臭素、ヨウ素、及びフッ素原子を包含する。

## 【 0 0 0 9 】

用語「アリール」は、本明細書で用いるとき、炭素環式芳香環又は任意に少なくとも1つのヘテロ原子を含有する環系を包含する。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、及びピリジニルが挙げられる。

## 【 0 0 1 0 】

用語「アリーレン」は、上に定義された「アリール」基の二価の形態である。

## 【 0 0 1 1 】

用語「カルバメート」は、基 - O - C ( O ) - N ( R ) - [ 式中、R は上記の定義による。 ] を指す。

40

## 【 0 0 1 2 】

用語「ウレイレン」は、基 - N ( R ) - C ( O ) - N ( R ) - [ 式中、R は上記の定義による。 ] を指す。

## 【 0 0 1 3 】

用語「置換アリール」は、C<sub>1</sub>~<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~<sub>4</sub>アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、及びニトロからなる群から独立して選択される1つ以上の置換基によって置換されている、上に定義されたアリール基を指す。

## 【 0 0 1 4 】

50

本明細書で使用するとき、「1つの(a)」、「1つの(an)」、「その(the)」、「少なくとも1つの」及び「1つ以上」は交換可能に使用される。

【0015】

本明細書ではまた、端点による数値範囲の列挙には、端点を包含するその範囲内に包含されるすべての数が包含される(例えば、1~5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等が包含される。)。数値が整数である場合、自然数のみが包含される(例えば、1、2、3、4、5等)。

【0016】

上記の本発明の概要は、本発明の開示する各実施形態又は全ての実施について説明することを意図したものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより具体的に示す。本出願の全体を通じて複数の箇所では実施例のリストによって指針が提供されているが、これらの実施例は、個々に、また異なる組み合わせで使用することができる。いずれの場合にも、記載した一覧は、代表的な群としてのみ役立つものであり、排他的な一覧として解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0017】

以下の図は、本発明での使用に好適となり得る種々の代表的な内燃機関構成部品を例示する。

【図1】代表的なポート燃料噴射(PFI)火花点火吸気二弁式燃焼室を、点火プラグ及び燃料噴射装置と共に示す側断面図である。

【図2】代表的なPFI火花点火吸気一弁式燃焼室及び燃料噴射装置の部分側断面図である。

【図3A】本発明による防汚コーティングで被覆(コーティング)されておらず、コーキング蓄積を示す、使用済みガソリン直噴(GDI)噴射ノズルの出口表面の写真である。

【図3B】ノズル使用前に本発明による防汚コーティングでプレコーティングされた、少ないコーキング蓄積の存在を示す、使用済みGDI噴射ノズルの出口表面の写真である。

【図4】本発明による防汚コーティングで被覆されておらず、コーキング蓄積を示す、使用済み火花点火燃焼室の吸気弁及びマニホールドのオイル被覆入口側の写真である。

【図5】本発明による防汚コーティングで被覆されておらず、コーキング蓄積を示す、使用済み吸気弁の写真である。

【図6】本発明による防汚コーティングで被覆されておらず、コーキング蓄積を示す、分解した使用済み圧縮点火機関の燃焼室の写真である。

【図7】本発明による防汚コーティングで被覆されておらず、コーキング蓄積を示す、使用済み排気ガス再循環(EGR)弁の写真である。

【図8】本発明による防汚コーティングで被覆されておらず、ピストンの頂部にコーキング蓄積を示す、4気筒エンジンブロックの使用済みピストン頂部の写真である。

【図9】本発明による防汚コーティングで被覆されておらず、ピストンの頂部にコーキング蓄積を示す、使用済みピストン頂部の写真である。

【図10】本発明による防汚コーティングで被覆されておらず、コーキング蓄積を示す、使用済み内燃機関のロッカーアームの写真である。

【0018】

【発明の例示的实施形態の詳細な説明】

本発明による内燃機関の構成部品は、防汚性(例えば、耐コーキング性)を有する少なくともその一部分を含む。構成部品は、金属表面と、当該金属表面の少なくとも一部分上の、ケイ素、酸素、及び水素を含むプラズマ蒸着形成層と、当該層の表面の少なくとも一部分上の、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物の防汚コーティングと、を含む。本発明が有益となり得る代表的な内燃機関構成部品としては、燃料噴射ノズル、燃料噴射装置本体、吸気弁の表面(例えば、裏側)、吸気路、排気弁の表面(例えば、裏側)、動弁装置構成部品、排気ヘッド、冷却系統(例えば、冷却流路)、油路(例えば、オイルライン、ターボオイルライン等)、ピストンクラウン、ピス

10

20

30

40

50

トンボウル、燃焼室、EGR構成部品（例えば、EGR弁、EGRライン等）、空気/油分離器等が挙げられる。

【0019】

本明細書で使用するとき、内燃機関構成部品の金属表面は、構成部品の金属部分の表面又は構成部品の非金属部分の金属化表面（例えば、金属コーティング）であることができ、この金属は、室温で固体の元素及び/又は合金形態である。本明細書で使用するとき、用語「基材」は、内燃機関構成部品を指し、「金属又は金属化基材」は、構成部品の金属表面を指す。

【0020】

特定の実施形態で、金属及び/又は金属合金は、クロム、クロム合金類、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、スズ、ステンレス鋼、及び黄銅からなる群から選択される。特定の実施形態では、金属及び/又は金属合金は、クロム又はステンレス鋼である。金属基材は、1つ以上の金属類及び/又は金属合金類を主表面に含み、1つ以上の金属及び/又は金属合金を基材の本体全体に含む。特定の実施形態では、金属基材の主表面はクロムを含む。金属化基材は、1つ以上の金属及び/又は金属合金を主表面に含む。金属化基材は高分子材料を更に含むことができ、これは熱硬化性及び熱可塑性ポリマーの1つ又は両方、セラミック、ガラス、陶器、並びに金属化された表面を有することができるその他の材料を含む。特定の実施形態では、金属化基材の主表面はクロムを含む。金属又は金属化基材の例としては、これらに限定されるものではないが、台所及び浴室の水栓、蛇口、取っ手、吐水口、シンク、排水管、手すり、タオルかけ、カーテンロッド、食器洗浄機パネル、冷蔵庫パネル、ストーブトップ、ストーブ、オーブン、及び電子レンジパネル、排気フード、グリル、金属製ホイール又はリム等が挙げられる。

【0021】

ケイ素、酸素、及び水素を含む層を基材の表面の少なくとも一部分上にプラズマ蒸着によって形成することは、米国特許第6,696,157号(Davidら)及び同第6,878,419号(Davidら)に記載されているように、RF(高周波)源を電源とする少なくとも1つの電極及び少なくとも1つの接地電極を有する容量結合型システムを備える、適切な反応チャンバ内で実施できる。図1は、プラズマ蒸着に適した平行平板装置10を図示し、空気がそこからポンプスタック(非表示)によって除去される接地したチャンバ12を示す。プラズマを生成するためのガス又はガス類は、反応器の壁内を通過してチャンバ中心の吐出ポンプ口へ放射状に噴射される。基材14は、RF給電電極16付近に位置付けされる。電極16は、ポリテトラフルオロエチレン支持体18によってチャンバ12から絶縁されている。

【0022】

処理される基材は、プラズマ蒸着を妨害する可能性のある汚染物質を除去するため、当該技術分野で既知の方法によって前洗浄されてもよい。有用な前洗浄法の1つとして酸素プラズマへの曝露がある。この前洗浄のため、チャンバ内の圧力は1.3Pa(10mTorr)~27Pa(200mTorr)に維持される。プラズマは、500W~3000WのRF出力レベルで生成される。

【0023】

アセトン又はエタノールのような有機溶媒での溶媒洗浄工程も、酸素プラズマへの曝露の前に含まれてもよい。

【0024】

基材はチャンバ内の上記給電電極に位置付けされ、上記チャンバは空気及びいかなる不純物も除去するために必要な程度まで真空排気される。これは、チャンバに接続されたポンプスタックで真空ポンプによって達成され得る。ソースガスが所望の流量でチャンバに導入されるが、この流量は反応器の寸法、電極の表面積、及び基材の表面積に依存する。前洗浄が酸素プラズマ中で実施される場合、上記ガスは酸素である。プラズマ蒸着の間、ガスはオルガノシリコン及び/又はシラン化合物を含み、上記流量はプラズマ蒸着を実行するのに適した圧力、典型的には0.13Pa~130Pa(0.001Torr~1.

10

20

30

40

50

0 Torr)を達成するのに十分である。内径が約55cmで高さが約20cmの円筒形反応器の場合、流量は典型的に約50~約500標準立方センチメートル/分(sccm)である。プラズマ蒸着の圧力及び温度(約50未満)では、上記ガスは蒸気形態を維持する。RF電界が給電電極に印加されると、ガスがイオン化されプラズマが発生する。RF発生したプラズマ内で、エネルギーは電子を通じてプラズマへと結合する。プラズマは、電極間の電荷キャリアとして作用する。プラズマは、反応チャンバ全体に充満でき、典型的に着色した雲として目に見える。

#### 【0025】

プラズマは、少なくとも1つの電極付近でイオンシースも形成する。イオンシースは、典型的に電極周辺のより暗い領域として現れる。イオンシース内では、電極に向かって加速するイオンがプラズマから基材上に付着されている種を衝撃する。イオンシースの深さは、通常約1mm~約50mmの範囲であり、使用されるガスの種類及び濃度、チャンバ内の圧力、電極間の間隔、並びに電極の相対的寸法等の要因に依存する。例えば、減圧はイオンシースの寸法を増大させるであろう。電極が異なる寸法であるとき、より小さい電極の周辺には、より大きく、より強力なイオンシースが形成されるであろう。一般に、電極寸法の差が大きいほど、イオンシースの寸法の差が大きく、イオンシース前後の電圧の増大は、イオン衝撃エネルギーを増大させるであろう。

10

#### 【0026】

基材は、プラズマから付着されている、イオン衝撃された種に曝露される。その結果生じるプラズマ内の反応性種が基材の表面で反応し、層を形成し、その組成はプラズマ内でイオン化されているガスの組成によって制御される。層を形成する種は、共有結合によって基材の表面に結合することができ、したがって上記層は基材に共有結合できる。

20

#### 【0027】

特定の実施形態では、ケイ素、酸素、及び水素を含む層の形成は、オルガノシリコン又はシラン化合物の少なくとも1つを含むガスをイオン化することを含む。これらのうち特定の実施形態では、オルガノシリコン又はシラン化合物のうち少なくとも1つの、ケイ素が、ガス混合物の少なくとも約5原子%の量で存在する。それゆえ、酸素のような反応性ガス又はアルゴンのような不活性ガスがオルガノシリコン又はシラン前駆体と共に混合された場合、上記ガス混合物中のケイ素の原子%は、混合物中の成分ガスの体積(又はモル)流量を基準として計算される。これらのうち特定の実施形態では、ガスはオルガノシリコンを含む。これらのうち特定の実施形態では、上記オルガノシリコンは、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、及びビストリメチルシロキサンメタンの少なくとも1つを含む。これらのうち特定の実施形態では、上記オルガノシリコンはテトラメチルシランを含む。加えて又は別のものとして、これらのうち特定の実施形態では、上記ガスはシラン化合物を含む。これらのうち特定の実施形態では、シラン化合物は $\text{SiH}_4$ (四水素化ケイ素)、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ (ジシラン)、及び $\text{SiClH}_3$ (クロロシラン)のうち1つ以上を含む。これらのうち特定の実施形態では、シラン化合物は $\text{SiH}_4$ (四水素化ケイ素)を含む。

30

40

#### 【0028】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、好ましくは上記ガスが酸素を更に含む。

#### 【0029】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、上記ガスはアルゴン、アンモニア、水素、及び窒素の少なくとも1つを更に含む。追加的なガスの各々は、別々に又は互いと合わせて添加できる。これらのうち特定の実施形態では、上記ガスは、アンモニア、水素、及び窒素の少なくとも1つの総量がガスの少なくとも約5モル%であって約50モル%以下であるように、アンモニア、水素、及び窒素の少なくとも1つを更に含む

50

。

## 【0030】

層のプラズマ蒸着は、典型的には約1～約100nm/秒の範囲の速度で起こる。速度は、圧力、出力、ガス濃度、ガスの種類、電極の相対的寸法等を含む条件に依存する。一般に、蒸着速度は、出力、圧力、及びガス濃度の増大と共に増大するが、速度は上限に近づき得る。

## 【0031】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、ケイ素、酸素、及び水素を含む層のプラズマ蒸着は、約2秒以上、約5秒以上、又は約10秒以上の時間で実施される。

10

## 【0032】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、ケイ素、酸素、及び水素を含む層のプラズマ蒸着は、約30秒以下、約20秒以下、又は約15秒以下の時間で実施される。

## 【0033】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、ケイ素、酸素、及び水素を含む層のプラズマ蒸着は、約5秒以上であって約15秒以下の時間で実施される。これらのうち特定の実施形態では、上記時間は約10秒である。

## 【0034】

特定の実施形態では、ケイ素、酸素、及び水素を含む層のプラズマ蒸着は、基材の色相又は色相の強度のうち少なくとも1つが変更されるような時間で実施される。これらのうち特定の実施形態では、基材の色相は、目視観察したときに青色の色相の増大を包含するように変更される。

20

## 【0035】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、基材は、ケイ素、酸素、及び水素を含む層のプラズマ蒸着の前に酸素プラズマに曝露される。

## 【0036】

ケイ素、酸素、及び水素を含む層がプラズマ蒸着によって形成された後、層の表面にシラノール基を形成するため又は追加のシラノール基を形成するために、層の表面が酸素プラズマに曝露されてもよい。この後処理のため、チャンパ内の圧力は1.3Pa(10mTorr)～27Pa(200mTorr)に維持される。酸素プラズマは、約50W～約3000WのRF出力レベルで発生される。

30

## 【0037】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、その蒸着の完了後、ケイ素、酸素、及び水素を含む層は酸素プラズマに曝露される。

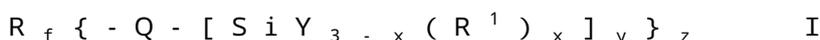
## 【0038】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、ケイ素、酸素、及び水素を含む層は、好ましくは炭素を更に含む。炭素の存在は、増大された可撓性及び強靱性を層に付与することができる。

## 【0039】

本明細書で使用するとき、「少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物」は、ポリフルオロポリエーテルシラン、ペルフルオロアルキルシラン、フッ素化オリゴマーシラン、又は燕尾シラン(swallow-tail silane)のうちの少なくとも1つを指す。1つの実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、ポリフルオロポリエーテルシランである。ポリフルオロポリエーテルシランは、式I

40



[式中、 $R_f$ は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、 $Q$ は有機二価又は三価の連結基であり、各 $Y$ は独立して加水分解性基であり、 $R^1$ はアルキル基又はフェニル基であり、 $x$ は、0又は1又は2であり、 $y$ は1又は2であり、 $z$ は1、2、

50

3、又は4である。]によって表される。

【0040】

一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメント、 $R_f$ は、飽和又は不飽和であってもよい直鎖状、分枝状、及び/又は環状構造を含み、2つ以上の鎖内酸素原子を含む。 $R_f$ は、好ましくはペルフル素化基である(すなわち、すべてのC-H結合がC-F結合によって置換されている。)。ただし、炭素原子2個あたり、水素又は塩素のいずれかの原子が1つ以下で存在する限りにおいて、フッ素原子の代わりに水素又は塩素原子が存在してもよい。水素及び/又は塩素が存在する場合、好ましくは、 $R_f$ は少なくとも1つのペルフルオロメチル基を含む。

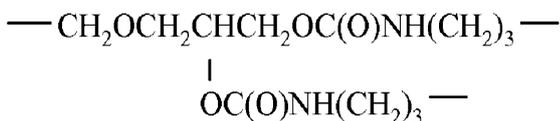
【0041】

上記有機二価又は三価の連結基Qは、飽和又は不飽和であってもよい直鎖状、分枝状、又は環状構造を含み得る。有機二価又は三価の連結基Qは、硫黄、酸素、及び窒素からなる群から選択される1個以上のヘテロ原子を任意に含有し、及び/又はエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレイレン、及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を任意に含有する。Qは、2個以上の炭素原子及び約25個以下の炭素原子を含む。Qは、好ましくは加水分解に対して実質的に安定である。1つを超えるQ基が存在するとき、Q基は同一であっても異なってもよい。

【0042】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、Qは、 $-C(O)N(R)$ 、 $-(CH_2)_k-$ 、 $-S(O)_2N(R)-(CH_2)_k-$ 、 $-(CH_2)_k-$ 、 $-CH_2O-(CH_2)_k-$ 、 $-C(O)S-(CH_2)_k-$ 、 $-CH_2OC(O)N(R)-(CH_2)_k-$ 、及び

【化1】



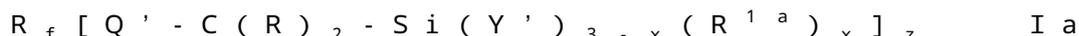
[式中、Rは水素又は $C_{1-4}$ アルキルであり、kは2~約25である。]などの有機連結基を含む。これらのうち特定の実施形態では、kは2~約15、又は2~約10である。

【0043】

加水分解性基Yは同一でも異なってもよく、加水分解可能であり、例えば、水の存在下で、任意に酸性又は塩基性条件下で、縮合反応が可能な基、例えばシラノール基を生成する。

【0044】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、ポリフルオロポリエーテルシランは式Ia



[式中、 $R_f$ は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、 $Q'$ は有機二価連結基であり、各Rは独立して、水素又は $C_{1-4}$ アルキル基であり、各 $Y'$ は、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、及びアリーロキシ基からなる群から独立して選択される加水分解性基であり、 $R^{1a}$ は、 $C_{1-8}$ アルキル基又はフェニル基であり、xは、0又は1又は2であり、zは、1、2、3、又は4である。]のものである。

【0045】

式I又はIaの上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメント、 $R_f$ は、 $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n-2})-$

10

20

30

40

50

$n O) -$ 、 $- (CF(Z)) -$ 、 $- (CF(Z)O) -$ 、 $- (CF(Z)C_n F_{2n} O)$   
 $-$ 、 $- (C_n F_{2n} CF(Z)O) -$ 、 $- (CF_2 CF(Z)O) -$  [式中、Zはペルフル  
 オロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は  
 酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、この各々が直鎖状、分枝状、又は環状である  
 ことができ、1~9個の炭素原子及び酸素含有又は酸素置換の場合に4個までの酸素原子  
 を有することができ、nは1~12の整数である。]、及びこれらの組み合わせからなる  
 群から選択されるペルフッ素化繰返し単位を含む。オリゴマー又はポリマーの性質である  
 ことから、これらの化合物は混合物として存在し、そのような使用に適している。ペルフ  
 ッ素化繰返し単位は、ランダム、ブロック、又は交互の順序で配列されてもよい。これ  
 らのうち特定の実施形態では、上記ポリフルオロポリエーテルセグメントは、 $- (C_n F$  10  
 $_2 n O) -$ 、 $- (CF(Z)O) -$ 、 $- (CF(Z)C_n F_{2n} O) -$ 、 $- (C_n F_{2n}$   
 $CF(Z)O) -$ 、 $- (CF_2 CF(Z)O) -$ 、及びこれらの組み合わせからなる群か  
 ら選択されるペルフッ素化繰返し単位を含む。これらのうち特定の実施形態では、nは1  
 ~12、1~6、1~4、又は1~3の整数である。

#### 【0046】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、 $R_f$ は一価であり、zは  
 1である。これらのうち特定の実施形態では、 $R_f$ は、 $C_n F_{2n+1} -$ 、 $C_n F_{2n+}$   
 $1 O -$ 、及び $X' C_n F_{2n} O -$  [式中、 $X'$ は水素又は塩素原子である。]からなる群  
 から選択される基を末端とする。これらのうち特定の実施形態では、末端基は $C_n F_{2n}$  20  
 $+ 1 -$ 又は $C_n F_{2n+1} O -$  [式中、nは1~6又は1~3の整数である。]である。  
 これらのうち特定の実施形態では、 $R_f$ の近似的平均構造は、 $C_3 F_7 O (CF(CF_3)$   
 $CF_2 O)_p CF(CF_3) -$ 、又は $CF_3 O (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$  [式中、pの  
 平均値は3~50である。]である。

#### 【0047】

$R_f$ が一価の場合を除く上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、  
 $R_f$ は二価であり、zは2である。これらのうち特定の実施形態では、 $R_f$ は、 $- CF_2$   
 $O (CF_2 O)_m (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ 、 $- CF (CF_3) - (OCF_2 CF (CF$   
 $3))_p O - R_f' - O (CF (CF_3) CF_2 O)_p CF (CF_3) -$ 、 $- CF_2 O ($  30  
 $C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ 、及び  
 $- (CF_2)_3 O (C_4 F_8 O)_p (CF_2)_3 -$  [式中、 $R_f'$ は、少なくとも1個  
 の炭素原子を含有し、任意にO又はNが鎖に割り込んだ二価のペルフルオロアルキレン基  
 であり、mは1~50であり、pは3~40である。]からなる群から選択される。これ  
 らのうち特定の実施形態では、 $R_f'$ は $(C_n F_{2n})$  [式中、nは2~4である。]で  
 ある。これらのうち特定の実施形態では、 $R_f$ は、  
 $- CF_2 O (CF_2 O)_m (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ 、 $- CF_2 O (C_2 F_4 O)_p C$   
 $F_2 -$ 、及び  
 $- CF (CF_3) - (OCF_2 CF (CF_3))_p O - (C_n F_{2n}) - O (CF (C$   
 $F_3) CF_2 O)_p CF (CF_3) -$  [式中、nは2~4であり、m+p又はp+p又は  
 pの平均値は約4~約24である。]からなる群から選択される。

#### 【0048】

上記のポリフルオロポリエーテルシランは、典型的に、オリゴマー及び/又はポリマー  
 の分布を包含し、それゆえp及びmは非整数であってもよい。上記の構造は、近似平均が  
 この分布にわたる近似平均構造である。これらの分布は、シラン基がないか又は2つを超  
 えるシラン基を有するペルフルオロポリエーテルもまた含有してよい。典型的には、シラ  
 ン基を含まない化合物を約10重量%未満含有する分布を使用できる。

#### 【0049】

有機二価連結基 $Q'$ が存在する上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態  
 では、 $Q'$ は、1~約15個の炭素原子を含み、任意に1~4個のヘテロ原子及び/又は  
 1~4個の官能基を含む、飽和又は不飽和炭化水素基である。これらのうち特定の実施形  
 態では、 $Q'$ は1~約10個の炭素原子を含有し、任意に1~4個のヘテロ原子及び/又 50

は 1 ~ 4 個の官能基を含有する直鎖状炭化水素である。これらのうち特定の実施形態では、Q' は 1 つの官能基を含有する。これらのうち特定の実施形態では、Q' は、好ましくは、

- C(O)N(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、- OC(O)N(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、又は - CH<sub>2</sub> - OC(O)N(R) - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - [ 式中、R は水素又は C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルである。 ] である。

【 0 0 5 0 】

R が存在する上記実施形態のいずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、R は水素である。

【 0 0 5 1 】

加水分解性基 Y 又は Y' が存在する上記実施形態のいずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、各 Y 又は Y' は独立して、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、アリーロキシ、及びポリアルキレンオキシのような基である。アルコキシは - OR' であり、アシルオキシは

- OC(O)R' [ 式中、各 R' は独立して低級アルキル基であり、任意に 1 つ以上のハロゲン原子によって置換されている。 ] である。特定の実施形態では、R' は好ましくは C<sub>1</sub> ~ 6 アルキルであり、より好ましくは C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルである。アリーロキシは - OR'' [ 式中、R'' は、ハロゲン原子、及び 1 つ以上のハロゲン原子によって任意に置換された C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルから独立して選択される 1 つ以上の置換基によって任意に置換されたアリールである。 ] である。特定の実施形態では、R'' は、好ましくは非置換又は置換 C<sub>6</sub> ~ 12 アリールであり、より好ましくは非置換又は置換 C<sub>6</sub> ~ 10 アリールである。ポリアルキレンオキシは、- O - (CHR<sup>4</sup> - CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub> - R<sup>3</sup> [ 式中、R<sup>3</sup> は C<sub>1</sub> ~ 4 アルキルであり、R<sup>4</sup> は水素又はメチルであり、R<sup>4</sup> の少なくとも 70 % は水素であり、q は 1 ~ 40、好ましくは 2 ~ 10 である。 ] である。

【 0 0 5 2 】

上記実施形態のいずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、x は 0 である。

【 0 0 5 3 】

特定の実施形態では、ポリフルオロポリエーテルシランの数平均分子量は約 750 ~ 約 6000、好ましくは約 800 ~ 約 4000 である。

【 0 0 5 4 】

上記実施形態の、特に I a の、いずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、R<sub>f</sub> は、- CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>CF<sub>2</sub>- であり、Q' - C(R)<sub>2</sub>- Si(Y')<sub>3</sub>-<sub>x</sub>(R<sup>1a</sup>)<sub>x</sub> は C(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR')<sub>3</sub> [ 式中、R' はメチル又はエチルである。 ] である。これらのうち特定の実施形態では、m 及び p は各々、約 9 ~ 12 である。

【 0 0 5 5 】

上記の式 I 及び I a の化合物は、標準的技術を用いて合成できる。例えば、米国特許第 3,810,874 号 (Mitschra) によると、市販の又は容易に合成されるペルフルオロポリエーテルエステル (又はそれらの官能性誘導体) を、3-アミノプロピルアルコキシシランのような官能化されたアルコキシシランと組み合わせることができる。エステル以外の官能基を使用して、ペルフルオロポリエーテルにシラン基を組み込むために、同等に促進し得ることが理解されるであろう。

【 0 0 5 6 】

例えば、ペルフルオロポリエーテルジエステルを、炭化水素ポリエーテルジエステルの直接フッ素化によって調製してもよい。直接フッ素化は、炭化水素ポリエーテルジエステルを希釈形態の F<sub>2</sub> と接触させることを伴う。炭化水素ポリエーテルジエステルの水素原子は、フッ素原子で置換され、それによって一般に対応するペルフルオロポリエーテルジエステルが得られる。直接フッ素化法は、例えば、米国特許第 5,578,278 号 (Falla) 及び同第 5,658,962 号 (Moore) に開示されている。

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

別の実施形態では、1つ以上のシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、次式 I I



[式中、 $R^2_f$ は、1個以上のヘテロ原子（例えば、酸素原子）を任意に含有するペルフルオロアルキル基であり、連結基 $Q^2$ は、1個以上のヘテロ原子（例えば、酸素、窒素、又は硫黄）、又は官能基（例えば、カルボニル、アミド、若しくはスルホンアミド）を含有し、かつ約2～約16個の炭素原子（好ましくは約3～約10個の炭素原子）を含有する、二価アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの混合であり、 $R^2$ は、低級アルキル（例えば、 $C_{1-4}$ アルキル基、好ましくは、メチル基）であり、 $X$ はハロゲン（例えば、塩素原子）、低級アルコキシ基（例えば、 $C_{1-4}$ アルコキシ基、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ基）、又はアシルオキシ基 [例えば、 $OC(O)R^3$ （式中、 $R^3$ は $C_{1-4}$ アルキル基である。）]であり、 $x$ は、0又は1である。]のペルフルオロアルキルシランである。特定の実施形態では、好ましくは $x$ は0である。これらのうち特定の実施形態では、各 $X$ 基は低級アルコキシ基である。これらのうち特定の実施形態では、 $X$ はメトキシ又はエトキシである。あるいは、上記 $X$ 基は少なくとも1つのアシルオキシ又はハライド基を含む。これらのうち特定の実施形態では、各 $X$ はハライドであり、これらのうち特定の実施形態では、各 $X$ はクロライドである。

10

#### 【0058】

式 I I の特定の実施形態では、ペルフルオロアルキル基 $R^2_f$ は、飽和又は不飽和であってもよい直鎖状、分枝状、又は環状構造を含むことができる。これらのうち特定の実施形態では、 $R^2_f$ はペルフルオロアルキル基（ $C_nF_{2n+1}$ ）[式中、 $n$ は約3～約20、より好ましくは約3～約12、最も好ましくは約3～約8である。]である。二価の $Q^2$ 基は、飽和又は不飽和であってもよい直鎖状、分枝状、又は環状構造を含むことができる。これらのうち特定の実施形態では、二価の $Q^2$ 基は、例えば、上記のようなヘテロ原子又は官能基を含有する直鎖状基である。

20

#### 【0059】

典型的には、適したフッ素化シランとしては、異性体の混合物（例えば、直鎖状及び分枝状ペルフルオロアルキル基を含有する化合物の混合物）が挙げられる。異なる値の $n$ を示すペルフルオロアルキルシランの混合物も使用できる。

#### 【0060】

特定の実施形態では、ペルフルオロアルキルシランとしては、 $C_3F_7CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl(OCH_3)_2$ 、 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_2(OC_2H_5)$ 、 $C_7F_{15}C(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2CF(CF_3))_3CF_2C(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 、及び $C_8F_{17}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OAc)_3$ 、のうちの1つ又は任意の組み合わせが挙げられる。

30

40

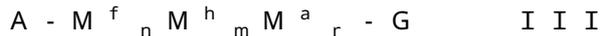
#### 【0061】

式 I I のペルフルオロアルキルシランの製造方法は既知である。例えば、米国特許第5,274,159号（Pelleriteら）参照。

#### 【0062】

50

別の実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、次式 I I I



[式中、Aは水素、又は開始種(すなわち、ラジカルを有し、フリーラジカル反応開始剤の分解に由来するか又は連鎖移動剤に由来する有機化合物)の残基を表し、

$M^f$  は、1つ以上のフッ素化モノマーから誘導される単位を表し、

$M^h$  は、1つ以上の非フッ素化モノマーから誘導される単位を表し、

$M^a$  は、式  $SiY_3$

(式中、各  $Y$  は独立して、アルキル基、アリアル基、又は上記の定義による加水分解性基を表す。)によって表されるシラン基を有する単位を表し、

Gは、連鎖移動剤の残基を含む一価の有機基であって、式  $-S-Q-SiY_3$

(式中、 $Q$  は下記の定義による有機二価連結基である。)を有し、

各  $Y$  は独立して、上記の  $Y$  の定義のいずれか1つに従う加水分解性基である。]のフッ素化オリゴマーシランである。

#### 【0063】

$n$ 、 $m$ 、及び  $r$  の合計によって表される単位の総数は、化合物をオリゴマーにするために一般に少なくとも2、好ましくは少なくとも3である。フッ素化オリゴマーシランの  $n$  の値は1~100であり、好ましくは1~20である。 $m$  及び  $r$  の値は0~100であり、好ましくは0~20である。好ましい実施形態によると、 $m$  の値は  $n$  の値よりも小さく、 $n+m+r$  は少なくとも2である。

#### 【0064】

フッ素化オリゴマーシランは、典型的に、数平均分子量が400~100000、好ましくは600~20000、より好ましくは1000~10000である。フッ素化オリゴマーシランは、好ましくは少なくとも5モル%(単位  $M^f$ 、 $M^h$ 、及び  $M^a$  の総モルを基準として)の加水分解性基を含有する。単位  $M^h$  及び/又は  $M^a$  が存在するとき、単位  $M^f$ 、 $M^h$ 、及び/又は  $M^a$  はランダムに分布してもよい。

#### 【0065】

本発明に有用なフッ素化オリゴマーシランの調製が、化合物の混合物をもたらすことは、当業者に更に理解されるべきであり、したがって、一般式 I I I は、化合物の混合物を表し、それにより、式 I I I の指数  $n$ 、 $m$  及び  $r$  は、こうした混合物における相当する単位のモル量を表すと理解されるべきである。したがって、 $n$ 、 $m$  及び  $r$  は小数値であることができることが明らかであろう。

#### 【0066】

フッ素化オリゴマーシランの単位  $M^f_n$  は、フッ素化モノマー、好ましくはフッ素性化学物質(fluorochemical)のアクリレート及びメタクリレートから誘導される。

#### 【0067】

フッ素化オリゴマーシランの調製のためのフッ素化モノマーの例としては、一般式



[式中、 $R^3_f$  は、少なくとも3個の炭素原子を有する部分的に又は完全にフッ素化された脂肪族基又はフッ素化ポリエーテル基を表し、 $Q$  は結合又は有機二価連結基であり、 $E$  はエチレン性不飽和基を表す。]で表すことができるものが挙げられる。エチレン性不飽和基  $E$  は、フッ素化されたものでも又は非フッ素化のものでもよい。

#### 【0068】

フッ素性化学物質モノマー中の部分的又は完全にフッ素化された脂肪族基、 $R^3_f$  は、フッ素化され、好ましくは飽和の、非極性の、一価脂肪族基であることができる。それは、直鎖、分枝鎖、若しくは環状、又はこれらの組み合わせであり得る。上記基は、酸素、二価若しくは六価の硫黄、又は窒素のようなヘテロ原子を含有できる。 $R^3_f$  は、好ましくは完全にフッ素化された基であるが、炭素原子2個あたり、水素又は塩素原子のいずれかの原子が1個以下存在する限りにおいて、水素又は塩素原子が存在してもよい。 $R^3_f$  基は、炭素原子を少なくとも2個であって18個まで、好ましくは3~14個、より好ま

10

20

30

40

50

しくは4～10個、特に4個有する。R<sup>3</sup><sub>f</sub>基の末端部分は、ペルフッ素化部位であり、これは好ましくは少なくとも7個のフッ素原子を含有し、例えば、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、及び(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF-である。好ましいR<sup>3</sup><sub>f</sub>基は、完全に又は実質的にフッ素化されており、好ましくは式C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>- [式中、nは3～18、特に4～10である。]のペルフルオロアルキル基である。R<sup>3</sup><sub>f</sub>基がC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-である化合物は、一般的に、R<sup>3</sup><sub>f</sub>基がより多くの炭素原子を有するペルフッ素化基からなる化合物よりも環境に優しい。

#### 【0069】

R<sup>3</sup><sub>f</sub>基は、ペルフルオロポリエーテル基であることもでき、これは、飽和又は不飽和であってもよく、1個以上の酸素原子で置換されてもよい、直鎖状、分枝状、及び/又は環状構造を含むことができる。特定の実施形態では、R<sup>3</sup><sub>f</sub>は、-(C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>)-、-(C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>O)-、-(CF(Z))-、

-(CF(Z)O)-、-(CF(Z)C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>O)-、-(C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>CF(Z)O)-、-(CF<sub>2</sub>CF(Z)O)-、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるペルフッ素化繰返し単位を含む。これらのうち特定の実施形態では、Zはペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、その各々が直鎖状、分枝状、又は環状であることができ、1～9個の炭素原子及び酸素含有又は酸素置換の場合に4個までの酸素原子を有することができる。これらのうち特定の実施形態では、R<sup>3</sup><sub>f</sub>は、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>O-、及びX'C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>O- [式中、X'は水素又は塩素原子である。]からなる群から選択される基を末端とする。これらのうち特定の実施形態では、末端基はC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>-又はC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>O-である。これらの繰返し単位又は末端基において、nは1以上の整数である。特定の実施形態では、nは1～12、1～6、又は好ましくは1～4の整数である。これらのうち特定の実施形態では、R<sup>3</sup><sub>f</sub>の近似的平均構造は、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-又はCF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>CF<sub>2</sub>- [式中、pの平均値は1～約50である。]である。合成された際、これらの材料は典型的には、ポリマーの混合物を含む。近似的平均構造とは、ポリマー混合物の近似的平均である。

#### 【0070】

連結基Q<sup>n</sup>は、フルオロ脂肪族又はフッ素化ポリエーテル基R<sup>3</sup><sub>f</sub>をフリーラジカル重合性基Eに連結し、一般的に非フッ素化有機連結基である。連結基は、化学結合であることができるが、好ましくは1～約20個の炭素原子を含み、酸素含有基、窒素含有基若しくは硫黄含有基、又はこれらの組み合わせを任意に含んでもよい。連結基は、好ましくは、フリーラジカルオリゴマー化を実質的に妨害する官能基(例えば、重合性オレフィン性二重結合、チオール及び当業者に知られている他のこうした官能基)を有しない。好適な有機二価連結基Q<sup>n</sup>の例としては、例えば、-C(O)Q<sup>a</sup>-R<sup>5</sup>-Q<sup>b</sup>-C(O)-、-C(O)O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-R<sup>5</sup>-Q<sup>a</sup>-C(O)-、-L<sup>1</sup>-Q<sup>a</sup>-C(O)NH-L<sup>2</sup>-、-R<sup>5</sup>-Q<sup>a</sup>-C(O)-、-C(O)Q<sup>a</sup>-R<sup>5</sup>-、-R<sup>5</sup>-、-C(O)Q<sup>a</sup>-R<sup>5</sup>-Q<sup>a</sup>-、-S(O)<sub>2</sub>NR-R<sup>5</sup>-Q<sup>a</sup>-、-S(O)<sub>2</sub>NR-R<sup>5</sup>-、及び-S(O)<sub>2</sub>NR-R<sup>5</sup>-Q<sup>a</sup>-C(O)- [式中、Q<sup>a</sup>及びQ<sup>b</sup>は独立して、O又はNRを表し、Rは水素又はC<sub>1</sub>～<sub>4</sub>アルキルであり、R<sup>5</sup>はO又はNのような1個以上のヘテロ原子に割り込みされてもよい直鎖状、環状又は分枝状アルキレン基を表し、L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は各々独立して、アルキレン基、カルボニル基、カルボキシアミドアルキレン基及び/又はカルボキシアルキレン基を含む非フッ素化有機二価連結基を表す。]が挙げられる。好ましい連結基Q<sup>n</sup>としては、

-S(O)<sub>2</sub>N(R)-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OC(O)-、及び-(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>-OC(O)- [式中、dは1～20、好ましくは1～4の整数である。]が挙げられる。

#### 【0071】

上記のフッ素性化学物質モノマーR<sup>3</sup><sub>f</sub>-Q<sup>n</sup>-E及びその調製方法は既知であり、例

えば、米国特許第 2,803,615 号 (Ahlbrechtら) に開示されている。このような化合物の例としては、一般的な部類のフッ素性化学物質のアクリレート、メタクリレート、ビニルエーテル、及びフッ素化スルホンアミド基を含有するアリル化合物、フッ素性化学物質のテロマーアルコールから誘導されるアクリレート又はメタクリレート、フッ素性化学物質カルボン酸から誘導されるアクリレート又はメタクリレート、並びに欧州特許第 0526976 号 (1997 年 1 月 15 日公開) にて開示されているようなペルフルオロアルキルアクリレート又はメタクリレートが挙げられる。

【0072】

ペルフルオロポリエーテルアクリレート又はメタクリレートは、米国特許第 4,085,137 号 (Mitschら) に記載されている。

10

【0073】

好ましいフッ素化モノマーの例としては、

$CF_3(CF_2)_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_3CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_3CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、

$CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

$CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(CH_3)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

20

$CF_3(CF_2)_3S(O)_2N(CH_3)-(CH_2)_2-OC(O)CH=CH_2$

、 $CF_3CF_2(CF_2CF_2)_2-8(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$ 、

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OC(O)CH=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)CH=CH_2$ 、

$CF_3(CF_2)_7S(O)_2N(R^a)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2S(O)_2N(CH_3)-(CH_2)_2-OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、

30

$CF_3O(CF_2CF_2)_uCH_2OC(O)CH=CH_2$ 、 $CF_3O(CF_2CF_2)_uCH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ 、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_uCF(CF_3)CH_2OC(O)CH=CH_2$ 、及び  $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_uCF(CF_3)CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$

[式中、 $R^a$  はメチル、エチル又は n-ブチルを表し、u は約 1 ~ 50 である。] が挙げられる。

【0074】

フッ素化オリゴマーシランの単位  $M^h$  は (存在する場合)、一般に、非フッ素化モノマー、好ましくは加水分解性基及び炭化水素部位からなるモノマーから誘導される。炭化水素基含有モノマーは公知であり、一般に市販されている。炭化水素含有モノマーの例としては、次式

40

$R^h-Q'''-E$

[式中、 $R^h$  は、炭化水素基であり、任意に 1 つ以上のオキシアルキレン基、又はヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基のような 1 つ以上の反応性基、並びに塩素及び臭素のようなハロゲン原子を含有し、 $Q'''$  は、上記の  $Q''$  に関する定義による化学結合又は二価連結基であり、E は上記の定義によるエチレン性不飽和基である。] のものが挙げられる。炭化水素基は、好ましくは、直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、アリールアルキレン基、アルキルアリーレン基、及びアリール基からなる群から選択される。好ましい炭化水素基は、4 ~ 30 個の炭素原子を含有する。

【0075】

50

単位 M<sup>h</sup> に誘導できる非フッ素化モノマーの例としては、一般的部類のフリーラジカル重合が可能なエチレン性化合物（例えば、アシルアセテート及びアシルヘプタノエート等のアシルエステル）、アルキルビニルエーテル又はアルキルアシルエーテル（例えば、セチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル）、不飽和酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン）の無水物及びエステル、ビニル、アシル、メチル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル又はアルコキシエチルアクリレート及びメタクリレート、 $\alpha$ -不飽和ニトリル（例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、2-シアノエチルアクリレート、アルキルシアノアクリレート）、アシルグリコレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-ジイソプロピルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*-*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、スチレン及びその誘導体（例えば、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -シアノメチルスチレン）、ハロゲン含有し得る低級オレフィン性炭化水素（例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン、3-クロロ-1-イソブテン、ブタジエン、イソプレン、クロロ及びジクロロブタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、並びにハロゲン化アシル又はビニル、例えば、塩化ビニル及び塩化ビニリデン）、が挙げられる。好ましい非フッ素化モノマーとしては、炭化水素基含有モノマー（例えば、オクタデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ブチルアクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド、イソブチルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、及びエチルヘキシルメタクリレートから選択されるもの）、並びに塩化ビニル及び塩化ビニリデン、が挙げられる。

10

20

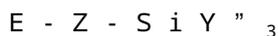
30

40

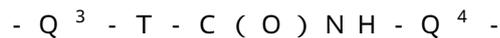
50

【0076】

本発明で有用なフッ素化オリゴマーシランは、一般に、上に定義されるように1つ以上の非フッ素化モノマーから誘導される単位の末端に加水分解性基を有するシリル基を有する単位 M<sup>a</sup> を更に含む。単位 M<sup>a</sup> の例としては、次の一般式



[式中、Eは上記の定義によるエチレン性不飽和基であり、Y<sup>3</sup>は上に定義された通りであり、Zは化学結合、又は1~20個の炭素原子を含有し、任意に酸素、窒素、又は硫黄含有基又はこれらの組み合わせを含有する二価連結基である。]に相当するものが挙げられる。Zは、好ましくはフリーラジカルオリゴマー化を実質的に妨害する官能基（例えば、重合性オレフィン性二重結合、チオール、及びその他の当業者に既知の官能基）を含まない。適した連結基Zの例としては、直鎖、分枝鎖、又は環状アルキレン、アリーレン、アリールアルキレン、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、オキシカルボニルアミノアルキレン、ウレイレンアルキレン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。特定の実施形態では、Zは、アルキレン、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、及び式



[式中、Q<sup>3</sup>及びQ<sup>4</sup>は独立して、アルキレン、アリーレン、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、オキシカルボニルアミノアルキレン、及びウレイレンアルキレンからなる群から選択される有機二価連結基であり、TはO又はNR<sup>6</sup>（式中、R<sup>6</sup>は水素、C<sub>1-4</sub>アルキル、又はアリールである。）である。]からなる群から選択される。これらのうち特定の実施形態では、Q<sup>4</sup>はアルキレン又はアリーレンである。このようなモノマーの典型的な例には、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、及びアルコキシシランで官能化されたアクリレート又はメタクリレート、例えばトリメトキシシリルプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0077】

フッ素化オリゴマーシランは、連鎖移動剤の存在下で、フッ素化モノマーの、任意に非フッ素化モノマー及び/又はシリル基を含有するモノマーとのフリーラジカル重合を通じ

て好便に調製される。フリーラジカル反応開始剤は、一般的に重合又はオリゴマー化反応を開始するために使用される。一般に知られたフリーラジカル反応開始剤を使用することができ、その例としては、アゾ化合物（例えば、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、アゾ-2-シアノ吉草酸等）、ヒドロペルオキシド（例えば、クメン、*t*-ブチル及び*t*-アミルヒドロペルオキシド）、ジアルキルペルオキシド（例えば、ジ-*t*-ブチル及びジクミルペルオキシド）、ペルオキシエステル（例えば、*t*-ブチルペルベンゾエート及びジ-*t*-ブチルペルオキシフタレート）、ジアシルペルオキシド（例えば、ベンゾイルペルオキシド及びラウロイルペルオキシド）、が挙げられる。

#### 【0078】

オリゴマー化反応は、有機フリーラジカル反応に適した任意の溶媒中で進行させることができる。反応物質は、任意の適した濃度（例えば、反応混合物の総重量を基準として約5重量%～約90重量%）で溶媒中に存在できる。適した溶媒の例としては、脂肪族及び脂環式炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン）、芳香族溶媒（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、ジイソプロピルエーテル）、エステル（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル）、アルコール（例えば、エタノール、イソプロピルアルコール）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）、スルホキシド（例えば、ジメチルスルホキシド）、アミド（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド）、ハロゲン化溶媒（例えば、メチルクロロホルム、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、トリクロロエチレン、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_2$ -トリフルオロトルエン）等、並びにこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0079】

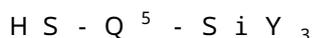
オリゴマー化反応は、有機フリーラジカル反応を導くのに適した任意の温度で行うことができる。使用する特定の温度及び溶媒は、当業者ならば、試薬の溶解性、特定の反応開始剤を使用するために必要な温度、所望の分子量等を考慮して容易に選択することができる。すべての反応開始剤及びすべての溶媒に適した特定の温度を列挙するのは現実的ではないが、一般的に適した温度は約30～約200、好ましくは50～100である。

#### 【0080】

フッ素化オリゴマーシランは、典型的には連鎖移動剤の存在下で調製される。適した連鎖移動剤は、ヒドロキシ-、アミノ-、メルカプト、又はハロゲン基を含んでもよい。連鎖移動剤は、2つ以上のこうしたヒドロキシ、アミノ-、メルカプト又はハロゲン基を含んでもよい。フッ素化オリゴマーシランの調製に有用な典型的な連鎖移動剤としては、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、2-メルカプトエチルアミン、ジ(2-メルカプトエチル)スルフィド、オクチルメルカプタン、及びドデシルメルカプタンから選択されるものが挙げられる。

#### 【0081】

好ましい実施形態において、加水分解性基を有するシリル基を含有する連鎖移動剤は、フッ素化オリゴマーシランを製造するためのオリゴマー化において使用される。このような連鎖移動剤は、次式



[式中、 $\text{Q}^5$ は、例えば直鎖、分枝鎖又は環状アルキレン、アリーレン又はアリールアルキレンのような有機二価連結基を表し、各Yは独立して上記定義による加水分解性基である。]のものである。 $\text{Q}^5$ は、好ましくは $\text{C}_{1-20}$ アルキレンである。

#### 【0082】

あるいは、官能化連鎖移動剤又は官能化モノマーをオリゴマー化に使用することができる。官能化連鎖移動剤又は官能化モノマーによって導入された官能基は、続いて、オリゴマー化の後にシリル基含有試薬と反応させて、加水分解性基を有するシリル基を導入することができる。

10

20

30

40

50

## 【0083】

単一の連鎖移動剤又は異なる連鎖移動剤の混合物を使用してよい。特定の実施形態では、2-メルカプトエタノール、オクチルメルカプタン、及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい連鎖移動剤である。典型的に、連鎖移動剤は、オリゴマー中の重合したモノマー単位の数を制御するため、及び所望の分子量のオリゴマーフッ素性化学物質シランを得るために十分な量で存在する。

## 【0084】

フッ素化オリゴマーシランは、フッ素化モノマー及び任意選択の非フッ素化モノマーを、モノマー-E-Z-SiY<sub>3</sub>

[式中、少なくとも1つのY<sup>”</sup>は、例えば、HS-Q<sup>5</sup>-SiY<sub>3</sub>のようなシリル基も任意に含有してもよい、連鎖移動剤の存在下での、加水分解性基を表す。]とオリゴマー化することによって調製できる。

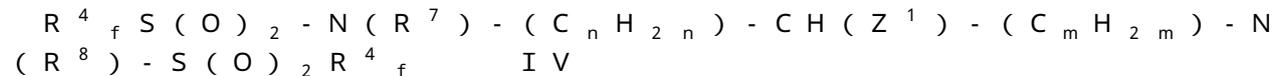
10

## 【0085】

上の方法の変形として、シリル基含有モノマーを使用せずに、シリル基含有連鎖移動剤を使用して、オリゴマー化を行ってもよい。

## 【0086】

別の実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、次式I V



20

[式中、各R<sup>4</sup><sub>f</sub>は独立してC<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>(式中、pは1~8である。)であり、R<sup>7</sup>は、C<sub>1-4</sub>アルキル又はアリールであり、m及びnは、いずれも1~20の整数であり、Z<sup>1</sup>は、水素又は式、

- (C<sub>m'</sub>H<sub>2m'</sub>) - X<sup>1</sup> - Q<sup>5</sup> - Si(Y)<sub>3</sub>の基(式中、m'は0~4であり、X<sup>1</sup>はO、S、又はNHであり、Q<sup>5</sup>は-C(O)NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub>-、又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub>-であり、n'は1~20の整数であり、Yは加水分解性基である。)であり、R<sup>8</sup>はR<sup>7</sup>又は式、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub>-Si(Y)<sub>3</sub>の基であるが、ただしZ<sup>1</sup>が水素であるとき、R<sup>8</sup>は式-(CH<sub>2</sub>)<sub>n'</sub>-Si(Y)<sub>3</sub>の基である。]の燕尾シランである。

30

## 【0087】

各R<sup>4</sup><sub>f</sub>は、同一でも異なってもよく、各々が1~8個の炭素原子、好ましくは2~5個の炭素原子、より好ましくは4個の炭素原子を含有する。

## 【0088】

上記の式I Vの実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、mは1~6の整数であり、nは1~6の整数である。

## 【0089】

上記の式I Vの実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、R<sup>7</sup>はC<sub>1-4</sub>アルキルである。これらのうち特定の実施形態では、C<sub>1-4</sub>アルキルはメチル又はエチルである。

40

## 【0090】

上記の式I Vの実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、R<sup>8</sup>はC<sub>1-4</sub>アルキルである。これらのうち特定の実施形態では、C<sub>1-4</sub>アルキルはメチル又はエチルである。

## 【0091】

R<sup>7</sup>がC<sub>1-4</sub>アルキルである場合を除く、上記の式I Vの実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、R<sup>7</sup>はアリールである。

## 【0092】

R<sup>8</sup>がC<sub>1-4</sub>アルキルである場合を除く、上記の式I Vの実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、R<sup>8</sup>はアリールである。

## 【0093】

50

R<sup>7</sup> 及び / 又は R<sup>8</sup> がアリールである特定の実施形態では、アリールは、非置換フェニルであるか、又は C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、C<sub>1</sub> ~ 4 アルコキシ、ハロゲン（例えば、フルオロ、クロロ、ブロモ、及び / 又はヨード基）、ヒドロキシ、アミノ、及びニトリロからなる群から独立して選択される 1 つ若しくは 5 つまでの置換基で置換されたフェニルである。置換基が存在する場合、ハロゲン及び

C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル置換基が好ましい。

【0094】

上記の式 I V の実施形態のいずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、n' は 1 ~ 10 の整数であり、1 つの実施形態では n' は 3 である。

【0095】

上記の式 I V の実施形態のいずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、Y は上記の Y の定義のいずれか 1 つのように定義される。これらのうち特定の実施形態では、Y は - O C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル、- O C ( O ) C H<sub>3</sub>、又は C l である。

【0096】

特定の実施形態では、式 I V の燕尾シランとしては、限定するものではないが、[ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> C H O C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>、[ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> C H O C ( O ) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub>、及び C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> N ( S ( O )<sub>2</sub> C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> ) C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> が挙げられる。

【0097】

式 I V の燕尾シランは、既知の方法によって調製できる。例えば、[ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> C H O H は、2 モルの C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N H C H<sub>3</sub> を、1, 3 - ジクロロ - 2 - プロパノール又はエピクロロヒドリンのいずれかと、塩基の存在下で反応させることによって調製できる。[ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> C H O C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> は、[ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> C H O H から、C l C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> によるアルキル化、又は塩化アリルによるアルキル化の後、H S i C l<sub>3</sub> によるヒドロシリル化及びメタノリシスを行うことによって調製できる。[ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> C H O H と O C N C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> との反応により、[ C<sub>4</sub> F<sub>9</sub> S ( O )<sub>2</sub> N ( C H<sub>3</sub> ) C H<sub>2</sub> ]<sub>2</sub> C H O C ( O ) N H C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> S i ( O C H<sub>3</sub> )<sub>3</sub> が生成する。

【0098】

上記実施形態のいずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、有機溶媒を更に含む。

【0099】

少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物がポリフルオロポリエーテルシランである上記実施形態のいずれか 1 つを包含する特定の実施形態では、上記ポリフルオロポリエーテルシランは、ポリフルオロポリエーテルシランと有機溶媒とを含む組成物として適用される。

【0100】

使用される有機溶媒又は有機溶媒類のブレンドは、式 I ~ I V の 1 つ以上のシランの少なくとも約 0.01 重量% を溶解することができなければならない。特定の実施形態では、溶媒又は溶媒の混合物は、水に対する溶解度が少なくとも約 0.1 重量% であり、これらのうち特定の実施形態では、酸に対する溶解度が少なくとも約 0.01 重量% である。

【0101】

好適な有機溶媒、又は溶媒の混合物は、脂肪族アルコール（メタノール、エタノール、及びイソプロパノール等）、ケトン（アセトン及びメチルエチルケトン等）、エステル（酢酸エチル及びギ酸メチル等）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル t - ブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル（DPM）等）、炭化水素溶媒（アルカン、例えば、ヘプタン、デカン、及びパラフィン系溶媒等

10

20

30

40

50

)、フッ素化炭化水素(ペルフルオロヘキサン及びペルフルオロオクタン等)、部分的にフッ素化された炭化水素(ペンタフルオロブタン等)、ヒドロフルオロエーテル(メチルペルフルオロブチルエーテル及びエチルペルフルオロブチルエーテル等)、から選択することができる。

【0102】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、有機溶媒はフッ素化溶媒であり、これはフッ素化炭化水素、部分的にフッ素化された炭化水素、及びヒドロフルオロエーテルを含む。これらのうち特定の実施形態では、フッ素化溶媒は、ヒドロフルオロエーテルである。これらのうち特定の実施形態では、ヒドロフルオロエーテルは、メチルペルフルオロブチルエーテルである。

10

【0103】

有機溶媒がフッ素化溶媒である場合を除く、上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、有機溶媒は低級アルコールである。これらのうち特定の実施形態では、低級アルコールは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、及びこれらの混合物からなる群から選択される。これらのうち特定の実施形態では、低級アルコールはエタノールである。

【0104】

有機溶媒が低級アルコールである上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、酸を更に含む。これらのうち特定の実施形態では、酸は、酢酸、クエン酸、ギ酸、トリフルオロメタンスルホン酸(トリフル酸)、ペルフルオロ酪酸、硫酸、及び塩化水素酸からなる群から選択される。これらのうち特定の実施形態では、酸は塩化水素酸である。

20

【0105】

上記実施形態のいずれか1つを包含する少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、ケイ素、酸素、及び水素を含む層の表面の少なくとも一部分に種々のコーティング方法を用いて適用できる。このような方法としては、これらに限定されるものではないが、噴霧、浸漬、ロールコーティング、刷毛塗り、延展、フローコーティング、及び蒸着が挙げられる。

【0106】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、上記実施形態のいずれか1つにおいて、その上にケイ素、酸素、及び水素を含む層が形成された基材の少なくとも一部分を、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物中に浸漬することで適用される。

30

【0107】

あるいは、上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、上記実施形態のいずれか1つにおいて、その上にケイ素、酸素、及び水素を含む層が形成された基材の少なくとも一部分に、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物を噴霧することで適用される。

40

【0108】

少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物が他の手段によって適用される場合を除く上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、上記実施形態のいずれか1つにおいて、その上にケイ素、酸素、及び水素を含む層が形成された基材の少なくとも一部分に、化学蒸着によって適用される。これらのうち特定の実施形態では、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、ポリフルオロポリエーテルシランである。

【0109】

少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物、例えば、

50

ポリフルオロポリエーテルシランが、化学蒸着中に気化される条件は、ポリフルオロポリエーテルシランの構造及び分子量によって変動してもよい。特定の実施形態では、気化は約  $1.3 \text{ Pa}$  (約  $0.01 \text{ torr}$ ) 未満の圧力、約  $0.013 \text{ Pa}$  (約  $10^{-4} \text{ torr}$ ) 未満、又は更には約  $0.0013 \text{ Pa}$  ~ 約  $0.00013 \text{ Pa}$  (約  $10^{-5} \text{ torr}$  ~ 約  $10^{-6} \text{ torr}$ ) の圧力で起こり得る。これらのうち特定の実施形態では、気化は、少なくとも約  $80$ 、少なくとも約  $100$ 、少なくとも約  $200$ 、又は少なくとも約  $300$  の温度で起こり得る。気化は、例えば、伝導加熱、対流加熱、マイクロ波放射加熱等によってエネルギーを付与することを含み得る。

#### 【0110】

化学蒸着法は、追加的な取り扱い及び環境への露出による基材表面の汚染の可能性、それによって収率が低下するという可能性を低減し得る。更に、ケイ素、酸素、及び水素を含む層がプラズマ蒸着によって形成されるとき、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物、例えば、ポリフルオロポリエーテルシランを同じチャンバ又は接続された真空チャンバ内に適用することは、より有効であり得る。更に、化学蒸着によって適用されたポリフルオロポリエーテルシランコーティングは、硬化のための酸条件及び/又は追加加熱を必要としない場合がある。有用な真空チャンバ及び装置は、当該技術分野において既知である。例としては、Plasmathermモデル3032 (Plasmatherm, Plasmatherm, (Kresson, NJ)) から入手可能)、及び900DLS (Satis Vacuum of America, (Grove Port, OH)) から入手可能) が挙げられる。

10

20

#### 【0111】

1つの実施形態では、化学蒸着によるポリフルオロポリエーテルシランの適用は、ポリフルオロポリエーテルシラン及び基材を定置すること、基材の表面の少なくとも一部分上にケイ素、酸素、及び水素を含む層をチャンバ内に置くこと、チャンバ内の圧力を低下すること、及びポリフルオロポリエーテルシランを加熱することを含む。ポリフルオロポリエーテルシランは典型的には、るつぼ内にて保持されるが、いくつかの実施形態では、シランはセラミックペレットのような多孔質マトリックス内に吸収され、該ペレットが真空チャンバ内にて加熱される。

#### 【0112】

上記の式 I、II、III、及び/又はIVの実施形態のいずれか1つを包含する少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物は、基材表面上のケイ素、酸素、及び水素を含む層と、例えば、 $\text{-SiOH}$  基と反応させ、 $\text{Si-O-Si}$  基の結合を含む共有結合の形成を通じて、耐久性コーティングを形成する。耐久性コーティングの調製では、 $\text{Si-O-Si}$  基を形成する縮合が起こり、それによって硬化が起こるように、上記の加水分解性基の加水分解を引き起こすために十分な水が存在すべきである。水は、例えば、コーティング組成物中に、又は基材表面に吸着されて存在できる。典型的には、コーティング法が、室温で、水分を含む雰囲気中、例えば相対湿度が約  $30\%$  ~ 約  $50\%$  の雰囲気中で行われる場合には、耐久性コーティングの調製に十分な水分が存在する。

30

40

#### 【0113】

コーティングされる基材は、典型的には室温 (典型的には、約  $15$  ~ 約  $30$ 、又は約  $20$  ~ 約  $25$ ) にて、コーティング組成物に接触させることが可能である。あるいは、コーティング組成物は、例えば、 $60$  ~  $150$  の温度で予熱された基材に適用することができる。少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物の適用に続いて、処理された基材を乾燥し、得られるコーティングを周囲温度、例えば、約  $15$  ~ 約  $30$ 、又は高温 (例えば、約  $40$  ~ 約  $300$ ) で、硬化が起こるのに十分な時間、硬化することができる。

#### 【0114】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、易洗浄金属又は金属化基材の形成方法は、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組

50

成物の適用後に、上記基材を高温に曝す工程を更に含む。

【0115】

少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物がポリフルオロポリエーテルシランである上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、易洗浄金属又は金属化基材の形成方法は、ポリフルオロポリエーテルシラン適用後に基材を高温に曝す工程を更に含む。

【0116】

少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物が酸を更に含む上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、高温を使用する場合を除いて、易洗浄金属又は金属化基材の形成方法は、組成物の適用後に基材を約15 ~ 約30の温度で乾燥する工程を更に含む。

10

【0117】

別の態様では、

金属基材又は金属化基材のうちの少なくとも1つと、

上記基材上に配置され、少なくとも約10原子%のケイ素、少なくとも約10原子%の酸素、及び少なくとも約5原子%の水素を含み、ここで全ての原子%の値はプラズマ蒸着層の全原子量を基準としている、プラズマ蒸着層と、

上記プラズマ蒸着層に結合したコーティングと、を含み、

上記コーティングは、少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物を含み、これは少なくとも1つの共有結合を上記プラズマ蒸着層と共有する、易洗浄コーティングされた物品が提供される。

20

【0118】

1つの好ましい実施形態では、

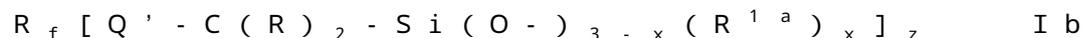
金属基材又は金属化基材のうちの少なくとも1つと、

上記基材上に配置され、少なくとも約10原子%のケイ素、少なくとも約10原子%の酸素、及び少なくとも約5原子%の水素を含み、ここで全ての原子%の値は、プラズマ蒸着層の全原子量を基準としている、プラズマ蒸着層と、

上記プラズマ蒸着層に結合したポリフルオロポリエーテル含有コーティングと、を含み、

上記ポリフルオロポリエーテル含有コーティングが、次式 I b

30



[式中、 $R_f$  は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、

$Q'$  は、有機二価連結基であり、

各  $R$  は独立して、水素又は  $C_{1-4}$  アルキル基であり、

$R^{1a}$  は、 $C_{1-8}$  アルキル基又はフェニル基であり、

$x$  は、0又は1又は2であり、

$z$  は、1、2、3、又は4である。]のポリフルオロポリエーテルシラン基を含み、これは少なくとも1つの共有結合をプラズマ蒸着層と共有する、易洗浄コーティングされた物品が提供される。

【0119】

40

プラズマ蒸着層と共有される少なくとも1つの共有結合は、 $Si(O-)_3 - x$  中の酸素原子との結合である。

【0120】

易洗浄コーティングされた物品の特定の実施形態では、プラズマ蒸着層は、プラズマ蒸着層の全原子量を基準にして少なくとも約20原子%のケイ素を含む。ケイ素、並びに酸素及び炭素のような他の元素の原子%は、化学分析用電子分光法(ESCA)、又はオージェ電子分光法(AES)のような十分に確立された定量的表面分析技術によって決定できる。ESCA及びAES技術によって決定された原子%は、水素フリーを基準とする。フィルムの水素含有量は、赤外分光法(IR)のような技術によって決定されてもよく、又は燃焼分析若しくはラザフォード後方散乱分析法(RBS)によって定量的に決定され

50

てもよい。

【0121】

易洗浄コーティングされた物品の上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、プラズマ蒸着層は、プラズマ蒸着層の全原子量を基準にして少なくとも約15原子%の酸素を更に含む。

【0122】

易洗浄コーティングされた物品の上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、プラズマ蒸着層は、炭素及び/又は窒素の全原子含有量がプラズマ蒸着層の全原子量を基準にして少なくとも5原子%であるように、炭素及び/又は窒素を更に含む。これらのうち特定の実施形態では、プラズマ蒸着層は、炭素の全原子含有量がプラズマ蒸着層の全原子量を基準にして少なくとも5原子%であるように、炭素を更に含む。

10

【0123】

易洗浄コーティングされた物品の上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、プラズマ蒸着層の厚さは少なくとも約0.5nmであって約100nm以下である。特定の実施形態では、プラズマ蒸着層の厚さは少なくとも約1nmであって約10nm以下である。

【0124】

特定の実施形態では、プラズマ蒸着層は、色相、又は色相の強度増大のうち少なくとも1つを付与する。

【0125】

易洗浄コーティングされた物品の上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメント、 $R_f$ は、上記方法に記載の $R_f$ の実施形態のいずれか1つに従って定義される。

20

【0126】

易洗浄コーティングされた物品の上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、ポリフルオロポリエーテルセグメント、 $R_f$ は、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $(CF(Z)C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$  [式中、Zはペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、この各々が直鎖状、分枝状、又は環状であることができ、1~9個の炭素原子及び酸素含有又は酸素置換の場合に4個までの酸素原子を有することができ、nは1~12の整数である。]、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるペルフルオロ化繰返し単位を含む。

30

【0127】

易洗浄コーティングされた物品の上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、 $R_f$ は、

$-CF_2 O (CF_2 O)_m (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ 、  
 $-CF (CF_3) - (OCF_2 CF (CF_3))_p O - R_f' - O (CF (CF_3) C F_2 O)_p CF (CF_3) -$ 、 $-CF_2 O (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ 、及び

$-(CF_2)_3 O (C_4 F_8 O)_p (CF_2)_3 -$  [式中、 $R_f'$ は、少なくとも1個の炭素原子を含有し、任意にO又はNが鎖に割り込んだ二価のペルフルオロアルキレン基であり、mは1~50であり、pは3~40である。]からなる群から選択される。これらのうち特定の実施形態では、 $R_f$ は、

40

$-CF_2 O (CF_2 O)_m (C_2 F_4 O)_p CF_2 -$ であり、 $Q - C(R)_2 - Si(Y)_3 - x(R^1)_x$ は $C(O)NH(CH_2)_3 Si(OR^1)_3$  [式中、 $R^1$ はメチル又はエチルである。]である。

【0128】

上記のように、本発明の方法及び易洗浄物品に使用される基材は、金属及び/又は金属合金を含み、これは室温で固体である。特定の実施形態では、好ましくは基材が硬質面を含む。硬質面は、拭取りしたときにははっきりと感知できるほどに変形することなく、その

50

形状及び構造を維持することができる。

【0129】

上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、基材は、クロム又はクロム合金の少なくとも1つを含む。これらのうち特定の実施形態では、基材の主表面は酸化クロムを更に含む。

【0130】

易洗浄コーティングされた物品の上記実施形態のいずれか1つを包含する特定の実施形態では、ポリフルオロポリエーテル含有コーティングの厚さは少なくとも約20nm、好ましくは少なくとも約30nm、最も好ましくは少なくとも約50nmである。これらのうち特定の実施形態では、上記厚さは約200nm以下、好ましくは約150nm以下、最も好ましくは約100nm以下である。

10

【0131】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0132】

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{OCF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  の調製  
 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{OCF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  (商品名「FOMBLIN ZDEAL」で入手可能な、Solvay Solexis (Houston, TX) から入手したペルフルオロポリエーテルジエステル) (50グラム(g)) を、オープン乾燥した100mL丸底フラスコに窒素雰囲気下で添加し、室温にて磁気攪拌器を用いて高速で攪拌した。このフラスコに、3-アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名「SILQUEST A-1110」でGE Silicones (Wilton, CT) から入手) (9.1g) を一度に加えた。最初は混合物は二相であったが、試薬が混合されると、混合物は濁った。30の温度への反応発熱が観察され、続いて上記反応が室温まで徐冷され、わずかに濁った淡黄色液体になった。反応は、ガスクロマトグラフィー (GC) による過剰な3-アミノプロピルトリメトキシシランの観察及びフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) による未反応エステル官能基の観察によって観測され、3-アミノプロピルトリメトキシシランの添加後30分以内に完了したことが見出された。

20

30

【0133】

反応生成物を高速で攪拌し、フラスコ内の圧力を133Pa (1mmHg) まで徐々に低下させて、突沸を最小限に抑えた。メタノールを2時間かけてフラスコから蒸留し、57.5gの

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{OCF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  をフラスコから回収した。

【0134】

プラズマサーム (Plasmatherm) バッチ反応器

実施例1~8は、26インチの低給電電極及び中央のガスポンプにより反応性イオンエッチング用に構成した、Plasmatherm (Kresson, NJ) から入手可能なバッチプラズマシステムであるPlasmathermモデル3032で処理した。チャンバは、乾燥メカニカルポンプ (Boc Edwards, (West Sussex, United Kingdom) のエドワーズ・モデル (EdwardsモデルiQD P80) で後援されたルーツ型送風機 (Boc Edwards, (West Sussex, United Kingdom) のEdwardsモデルEH1200) に接続された。プラズマは、5kW、13.56MHz固体発生装置 (MKS Power Generators and Subsystems, (Wilmington, MA) か

40

50

ら入手可能なRF Plasma ProductsモデルRF50S0)、及び高周波インピーダンス整合ネットワーク(Plasmathermから入手可能なPlasmathermモデルAMN-30)によって出力した。システムは、5mTorr(0.67Pa)の公称ベース圧力を有する。ガスの流量は、MKS Power Generators and Subsystemsから入手可能な流量制御装置によって制御された。蒸着のための基材を、下方給電電極上に置いた。

#### 【0135】

実施例1~5及び8、比較例1、及び対照実験(すなわち、非処理基材での試験)に使用した基材は、Ideal Standard, (Wittlich, Germany)から入手した。実施例1~3、5、及び8、比較例1、及び対照実験のための基材は、表面に電気めっきされたクロムの層を有する金属製取付具であった。実施例4のための基材は、電気めっきされたクロムの層を表面に有するプラスチックプレートであった。実施例7のための基材は、ACT Laboratories, Inc., (Hillsdale, MI)から入手可能なアルミニウムパネルであった。

10

#### 【0136】

実施例1及び2

プラズマ処理方法

工程1. 小型水栓取付具(実施例1)及び大型水栓取付具(実施例2)を最初に、酸素ガス(99.99%、UHPグレード、Scott Specialty (Plumsteadville, PA)から入手可能)を500標準立方フィート/分(sccm)の流量で流し、圧力52ミリトル(mtorr)(6.9パスカル(Pa))及びプラズマ出力1000Wを維持することによって、酸素プラズマ中で処理した。この酸素プライミング工程を、20秒間実施した。

20

#### 【0137】

工程2. 酸素プラズマプライミングに続いて、テトラメチルシラン(99.9%、NMRグレード、Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, MO)から入手可能)を導入した。酸素流量を500sccmに維持しながら、テトラメチルシラン蒸気を、チャンパ内に、流量150sccmにて導入した。圧力を64mtorr(8.5Pa)に維持し、プラズマ出力を1000Wに維持した。処理時間は10秒であった。

30

#### 【0138】

工程3. テトラメチルシランガスを、その後遮断し、酸素ガスを流量500sccmで流し続けた。圧力を150mtorr(20Pa)に維持し、プラズマ出力を300Wで供給した。この蒸着後酸素プラズマ処理の最終工程を、60秒間持続させた。3つのプラズマ処理工程が完了した後、チャンパを大気に通気し、取付具をアルミホイルで包んだ。

#### 【0139】

シラン処理

0.1%の

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCOCF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{9-10}(\text{OCF}_2)_{9-10}\text{OCF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のHFE-7100流体(3M Company (St. Paul, MN)から商品名「NOVEC HFE-7100」で入手可能)中の溶液(3リットル(L))を、室温で4Lビーカーに入れた。ビーカーをディップコーター内に定置した。上記方法に従ってプラズマ処理された各取付具を、溶液上に垂直に固定し、制御された速度で溶液中に導入した。取付具が溶液中に完全に浸った後、それをその位置で5秒間保持した。取付具を毎秒15ミリメートル(mm)で溶液から引き抜き、その後アルミニウムパン内に定置した。次いで、パンをオープン内に100で30分間定置した。上記取付具を、続いて、接触角測定の前に少なくとも24時間静置した。

40

#### 【0140】

水及びヘキサデカンに対する接触角を、実施例1及び2の取付具について、KRUS S

50

G 1 2 0 / G 1 4 0 M K I 測角器 ( K r u s s U S A , ( C h a r l o t t e , N C ) ) を用いて測定した。接触角の値が大きいほど、撥液性が優れていることを示す。3回の測定の平均値を、度単位で表 1 ( 下記 ) に報告する。

【表 1】

表 1

処理	水に対する接触角(度)			ヘキサデカンに対する接触角(度)		
	前進	静的	後退	前進	静的	後退
実施例 1	120. 6	110. 9	88. 2	72. 55	69. 9	56. 25
実施例 2	122. 33	112. 83	96. 26	71. 7	69. 35	60. 4

【 0 1 4 1 】

10

実施例 3

電気めっきされたクロムの層を有するほぼ平坦な円形金属盤を、工程 1 で圧力を 4 5 m t o r r ( 6 . 0 P a ) に維持し、工程 2 で圧力を 5 0 m T o r r ( 6 . 7 P a ) に維持したことを除いて、実施例 1 及び 2 のプラズマ処理方法に従って処理した。プラズマ処理の前に、チャンバをベース圧力の 1 0 m t o r r ( 1 . 3 P a ) までポンプ減圧した。次に、上記円盤を、コーティング工程後に試料を送風型乾燥器内で 1 2 0 で 2 0 分間加熱したことを除いて、実施例 1 及び 2 のシラン処理方法に従ってディップコーティングした。

【 0 1 4 2 】

20

実施例 3 の方法を、工程 2 の処理時間に 2 秒、5 秒、及び 2 0 秒を用いて繰返した。2 0 分の処理後、取付具の表面の色はわずかに褐色に変化した。各処理時間の結果、洗浄性が改善された取付具が得られた。

【 0 1 4 3 】

比較例 1

電気めっきされたクロムの層を有するほぼ平坦な円形金属盤を、コーティング工程後に試料を送風型乾燥器内で 1 2 0 で 2 0 分間加熱したことを除いて、実施例 1 及び 2 のシラン処理方法に従ってディップコーティングした。プラズマ処理工程は実施しなかった。

【 0 1 4 4 】

30

実施例 3 及び比較例 ( C E ) 1 の円盤並びに未処理円盤について、水及びヘキサデカンに対する静的接触角を、O l y m p u s モデル T G H M 測角器 ( O l y m p u s C o r p o r a t i o n o f A m e r i c a , ( P o m p a n o B e a c h , F L ) から入手可能 ) を用いて測定した。摩耗試験は、汎用洗浄剤 ( S C J o h n s o n ( R a c i n e , W I ) より商品名「M R M U S C L E」で入手可能 ) を適用し、拭取り用品 ( 3 M C o m p a n y ( S t . P a u l , M N ) より商品名「3 M H I G H P E R F O R M A N C E W I P E」で入手可能 ) で 5 0 0 0 回拭取ることによって実施した。静的接触角を、磨耗試験後に再度測定した。接触角測定では、3 回の測定の平均値を度単位で表 2 ( 下記 ) に報告する。

【表 2】

表 2

40

処理	接触角(度) 摩耗試験前		接触角(度) 摩耗試験後	
	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン
実施例 3	108	68	95	58
CE1	96	62	55	35
なし	42	<20	40	<20

【 0 1 4 5 】

実施例 3 及び C E 1 の取付具並びに未処理円盤の洗浄性は、ミネラルウォーター ( T o n i s s t e i n e r , ( G e r m a n y ) から入手可能 ) を適用することによって実施した。水を、室温で 0 . 5 b a r ( 5 x 1 0 <sup>4</sup> P a ) にて、基材が完全に覆われるまで噴霧した。基材をオープン内に 7 0 で 2 時間定置し、取り出し、放冷した。基材上に石灰

50

石沈着物が存在し、これを続いて、乾燥している紙製拭取り用品で洗浄した。上記洗浄結果を、目視評価し、0（付着物の除去が不可能）～10（3回の拭取り後に目に見える痕跡が残っていない）の段階で格付けした。基材に、上記試験手順を5回まで実施した。その結果を表3（下記）に示す。

【表3】

表3

処理	洗浄性評価(0~10)
実施例3	5試験サイクル後に9
CE1	2試験サイクル後に1
なし	1試験サイクル後に0

10

【0146】

実施例4～8

実施例1及び2のプラズマ処理方法を、表4（下記）に示す基材に適用した。

【表4】

表4

実施例	基材	静的接触角(度)		前進接触角(度)		後退接触角(度)	
		水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン	水	ヘキサデカン
4	クロムめっきされたプラスチックプレート	106.9	68.3	116.7	70.0	84.1	67.2
5	クロムめっきされた金属プレート	105.9	67.7	115.0	71.7	72.4	66.0
6	ステンレス鋼プレート	103.3	67.6	111.5	69.2	75.5	65.1
7	アルミニウムプレート	105.5	67.8	112.5	70.9	65.5	56.3
8	クロムめっきされた金属製取っ手	106.5	68.5	120.8	77.0	40.3	44.5
対照	未処理のクロムめっきされた金属プレート	53.2	低 <sup>a</sup>	49.9	低 <sup>a</sup>	14.2	低 <sup>a</sup>

20

<sup>a</sup>低すぎて測定不能

【0147】

プラズマ処理後、基材をポリエステル編物拭取り用品（VWR International, (West Chester, PA)）から入手可能）で包んだ。

【0148】

シランの化学蒸着（CVD）

基材を蒸着チャンバ内に定置し、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCOCF_2(OCHF_2CF_2)_9 \sim 10(OCHF_2)_9 \sim 10OCF_2CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ をチャンバ内側の黒鉛ストリップ上に注射器を用いて定置した。真空引きし、チャンバ内の圧力が $4 \times 10^{-6} \text{ torr}$  ( $5.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )に達したとき、上記黒鉛ストリップにバリアックを用いて熱を加えた。

30

【0149】

$(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCOCF_2(OCHF_2CF_2)_9 \sim 10(OCHF_2)_9 \sim 10OCF_2CONH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ を450～500で気化して、金属表面上に薄いコーティングを形成した。

【0150】

接触角測定を実施する前に、コーティングされた基材を周囲条件で24時間静置した。接触角を、実施例4～8及び未処理のクロムめっきされた金属プレートについて、実施例1及び2に関して上に記載した方法を用いて測定した。この結果を表4（上記）に示す。

40

【0151】

モル当たり約5500g以上の数平均分子量を有するヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーを含む、コーティング組成物が提供される。コーティング組成物は、物品を形成するために珪質基材に適用され得る。ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランは、珪質基材の表面と反応して-Si-O-Si-結合を形成することができるシリル基を有する。得られる物品は、耐摩耗性、易洗浄特性、良好な感応応答（すなわち、指が容易に表面を滑ることができる。）、又はこれらの組み合わせを有する表

50

面を提供するために使用し得る。コーティング組成物の分子量と耐摩耗性との間に驚くべき関係が見出された。更に、コーティング組成物の分子量の修正により、摩擦係数が修正及び改善され得ることが、驚くべきことに見出された。コーティング組成物の分子量が増え、耐摩耗性が増大する。コーティングの分子量の増大にともない摩擦係数が減少し、改善された摩擦係数となる。

【0152】

端点による任意の数範囲の引用は、その範囲の端点、その範囲内の全ての数、及び述べられた範囲内の任意のより狭い範囲を含むことを意味する。

【0153】

用語「1つの(a)」、「1つの(an)」、及び「その(the)」は、「少なくとも1つの」と同義に使用され、記載される要素のうちの一つ以上を意味する。

10

【0154】

用語「及び/又は(and/or)」は、一方又は両方を意味する。例えば、表現「A及び/又はB」は、A、B、又はAとBとの組み合わせを意味する。

【0155】

用語「フッ素化」は、炭素原子に結合する少なくとも1個のフッ素原子を含有する基又は化合物を指す。

【0156】

用語「ペルフッ素化」は、全てのC-H結合がC-F結合によって置換された基又は化合物を指す。例として、ペルフルオロポリエーテル基又は化合物、ペルフルオロエーテル基又は化合物、及びペルフルオロアルカン基又は化合物が挙げられる。ペルフッ素化基又は化合物は、フッ素化基又は化合物の部分集合である。

20

【0157】

用語「エーテル」は、2個の炭素原子間にオキシ基を有する基又は化合物を指す。エーテル基は、多くの場合、 $-CH_2-O-CH_2-$ 又は $-CF_2-O-CF_2-$ のような二価基である。

【0158】

用語「ポリエーテル」は、複数のエーテル基を有する基又は化合物を指す。

【0159】

用語「チオエーテル」は、2個の炭素原子間にチオ基を有する基又は化合物を指す。チオエーテル基は、二価基、 $-CH_2-S-CH_2-$ である。

30

【0160】

用語「ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シラン」は、シラン官能基により官能化したヘキサフルオロプロピレンオキシドのポリマーを指す。

【0161】

コーティング組成物としては、約5500g/モル以上、具体的には約9000g/モル以上、より具体的には約20000g/モル以上の数平均分子量を有する、ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーが挙げられる。5500g/モル未満の数平均分子量では、ポリマーコーティングは有効な耐摩耗性を示さず、高い摩擦係数を有する。ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーの数平均分子量は、単一の分子量であってもよく、又は分子量の組み合わせであってもよい。例えば、ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーは、ブレンドしたヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーの数平均分子量が約5500g/モル以上であれば、一つ以上のより高分子量の材料のブレンドであってもよい。好適なポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランの例として、これらに限定されるものではないが、約5500以上の分子量を有するヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導チオエーテルシラン、及びヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導エーテルシランが挙げられる。

40

【0162】

水及びヘキサデカン接触角は、ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティングの耐久性の目安を与える。ポリマーコーティングが摩耗し下部基材が露出す

50

るに従い、ヘキサデカン及び水接触角の双方が、最初のコーティングされた基材上で測定されたそれらの値より減少する。ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティングの接触角は好ましくは、多数の摩耗サイクルを通して、実質的に同じであるべきである。1つの実施形態において、10000回の摩耗サイクル後、ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティングの水接触角は、その初期の接触角から約27%未満、具体的には約25%未満、より具体的には約22%未満減少した。

【0163】

1つの実施形態において、10000回の摩耗サイクル後、ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティングのヘキサデカン接触角は、その初期の接触角から約8%未満、具体的には約6%未満、より具体的には約4%未満減少した。

10

【0164】

1つの実施形態において、フロートガラス片上に適用されたポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティングは、約0.35未満、具体的には約0.32未満、より具体的には約0.30未満の一定摩擦係数を有する。

【0165】

1nm以下の非常に薄いコーティングは十分な摩耗耐久性を有さず、逆に約1000nmを超える厚さのコーティングの摩耗耐久性は非常に低い。1つの実施形態において、ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティングは、約2~約15nm、具体的には約2~約10nm、より具体的には約4~約10nmの厚さを有する。

【0166】

ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティングとして、式(I)のフッ素化シランが挙げられる。

20



(I)

式(I)中、Lは単結合又は-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。基R<sup>1</sup>はヒドロキシ又は加水分解性基である。基R<sup>2</sup>は、非加水分解性基である。変数xは、0、1、又は2に等しい。変数nは、約4~約150の範囲、約5~約150の範囲、約10~約150の範囲、約10~約120の範囲、約10~約100の範囲、約10~約60の範囲、約10~約40の範囲、約20~約150の範囲、約40~約150の範囲、約50~約150の範囲、又は約60~約150の範囲の整数である。

30

【0167】

いくつかのフッ素化シランでは、基Lは単結合であり、式(I)のフッ素化シランは式(IA)のものである。



(IA)

【0168】

他のフッ素化シランでは、基Lは-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-であり、式(I)のフッ素化シランは式(IB)のものである。

40

【0169】



(IB)

【0170】

フッ素化シランは、式F(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-のペルフルオロポリエーテル基を有する。ペルフルオロポリエーテル基は、複数の分枝状ヘキサフルオロプロピレンオキシド、-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)-基を有する。フッ素化シランのペルフルオロポリエーテル基の数平均分子量は、少なくとも約5500g/モル、少なくとも約8000g/モル、少なくとも約12000g/モル、又は少なくとも約2000

50

0 g / モルである。いくつかの実施形態において、より高い数平均分子量は、耐久性を更に強化することができる。一般的に、使用及び適用を容易にするためのペルフルオロポリエーテル基の数平均分子量は、多くの場合、約 20,000 g / モル以下、約 12,000 g / モル以下、約 10,000 g / モル以下、約 7,500 g / モル以下、約 6,000 g / モル以下、又は約 5,500 g / モル以下である。いくつかの実施形態では、ペルフルオロポリエーテル基の数平均分子量は、約 5,500 ~ 約 20,000 g / モルの範囲、約 5,500 ~ 約 15,000 g / モルの範囲、約 5,500 ~ 約 10,000 g / モルの範囲である。

【0171】

式 (I) のフッ素化シランは、シリル基 - Si (R<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub> (R<sup>2</sup>)<sub>x</sub> [ 式中、各 R<sup>1</sup> 基はヒドロキシル又は加水分解性基から選択され、各 R<sup>2</sup> 基は非加水分解性基から選択される。 ] を有する。少なくとも 1 つの R<sup>1</sup> 基が存在する。すなわち、1 つの R<sup>1</sup> 基と 2 つの R<sup>2</sup> 基が存在しても、2 つの R<sup>1</sup> 基と 1 つの R<sup>2</sup> 基が存在しても、又は 3 つの R<sup>1</sup> 基が存在して R<sup>2</sup> 基が存在しなくてもよい。複数の R<sup>1</sup> 基が存在するとき、それらは同じであっても異なってもよい。同様に、複数の R<sup>2</sup> 基が存在するとき、それらは同じであっても異なってもよい。多くの実施形態では、3 つの同じ R<sup>1</sup> 基が存在する。

10

【0172】

用語「加水分解性基」は、大気圧の条件下で 1 ~ 10 の pH を有する水と反応し得る基を指す。加水分解性基は、通常、反応するときにヒドロキシル基に変換される。ヒドロキシル基は、多くの場合、珪質基材等と更に反応する。典型的な加水分解性基として、アル

20

【0173】

好適なアルコキシ R<sup>1</sup> 基として、これに限定されるものではないが、式 - OR<sup>a</sup> [ 式中、R<sup>a</sup> は、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、1 ~ 4 個の炭素原子、1 ~ 3 個の炭素原子、又は 1 ~ 2 個の炭素原子を有するアルキル基である。 ] のものが挙げられる。アルコキシ基のアルキル部分は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。式 (I) の多くの実施形態において、各 R<sup>1</sup> 基は、1 ~ 4 個の炭素原子、又は 1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルコキシである。

【0174】

好適なアリーロキシ R<sup>1</sup> 基として、これに限定されるものではないが、式 - OAr [ 式中、Ar はアリール基である。 ] のものが挙げられる。アリール基は、少なくとも 1 つの炭素環式芳香環を有する一価の基である。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリーロキシ基のアリール部分は、多くの場合、6 ~ 12 個の炭素原子、又は 6 ~ 10 個の炭素原子を有する。多くの実施形態において、アリーロキシ基はフェノキシである。

30

【0175】

好適なアラルキルオキシ R<sup>1</sup> 基としては、これに限定されるものではないが、式 - OR<sup>b</sup> - Ar のものが挙げられる。基 R<sup>b</sup> は、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する二価のアルキレン基 (すなわち、アルカンの二価のラジカル) である。アルキレンは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであること

40

【0176】

好適なアシルオキシ R<sup>1</sup> 基として、これに限定されるものではないが、式 - O (CO) R<sup>c</sup> [ 式中、R<sup>c</sup> は、アルキル、アリール、又はアラルキルである。 ] のものが挙げられる。基 (CO) は、カルボニル基を意味する。好適なアルキル R<sup>c</sup> 基は、多くの場合、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する。アルキルは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。好適なアリール R<sup>c</sup> 基

50

は炭素環式であり、少なくとも1つの芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、通常、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。好適なアラルキルR<sup>c</sup>基は、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、及び6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有するアリール基を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。

10

## 【0177】

好適なハロR<sup>1</sup>基として、これらに限定されるものではないが、プロモ、ヨード、又はクロロ基が挙げられる。ハロは、多くの場合、クロロである。

## 【0178】

式(I)中の各R<sup>2</sup>基は非加水分解性基である。用語「非加水分解性基」は、大気圧の条件下で1～10のpHを有する水と反応しない基を指す。多くの実施形態において、非加水分解性基は、アルキル、アリール、又はアラルキル基である。好適なアルキルR<sup>2</sup>基としては、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するものが挙げられる。アルキルは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。好適なアリールR<sup>2</sup>基は炭素環式であり、少なくとも1つの芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。好適なアラルキルR<sup>2</sup>基は、多くの場合、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有するアルキレン基、及び6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有するアリール基を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。

20

30

## 【0179】

式(IA)の化合物の調製方法は既知である。これらのフッ素化シランは、最初に式(II)[式中、nは式(I)で定義されたものと同じである。]のフッ素化メチルエステルを調製することにより、できる。



この式(II)のフッ素化メチルエステルは、いくつかの方法で調製され得る。第1の方法では、フッ素化メチルエステルは、その記載を本明細書に参照により援用する、米国特許第3,250,808号(Mooreら)に記載の方法に従い、ジグリム(すなわち、ビス(2-メトキシエチル)エーテル)溶媒中で、金属フッ化物により開始されるヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマー化により調製される。フッ素化メチルエステルは、低沸点成分を除去するために、蒸留により精製され得る。Mooreらにより記載されたものに加えて、S.V.KostjukらによりMacromolecules, 42, 612-619(2009)に記載されたような、ヘキサフルオロプロペン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロタン、及び1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを含む他の溶媒もまた使用することができる。

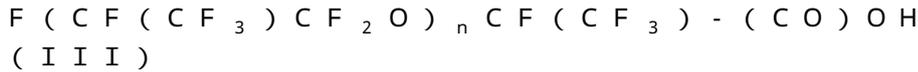
40

## 【0180】

あるいは、式(II)のフッ素化メチルエステルは、式(III)の対応するフッ素化

50

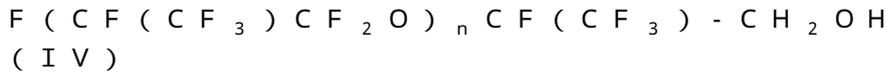
カルボン酸からも調製され得る。



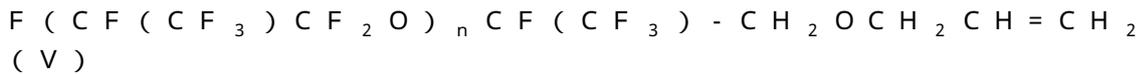
好適なフッ素化カルボン酸は、KRYTOX（例えば、KYTOX157FS(H)）の商品名で市販されている。フッ素化カルボン酸は、塩化チオニル又は塩化オキサリル等の塩素化剤と反応して、対応するフッ素化カルボン酸塩化物を形成することができる。フッ素化カルボン酸塩化物は、続いて、メタノールと反応して、式（ I I ）のフッ素化メチルエステルを形成することができる。

【 0 1 8 1 】

式（ I I ）のフッ素化メチルエステルは、次いで、水素化ホウ素ナトリウムにより、式（ I V ）のフッ素化アルコールに還元され得る。 10



式（ I V ）のフッ素化アルコールは、臭化アリルと反応して、式（ V ）のフッ素化アリルエーテルを形成することができる。



式（ V ）のフッ素化アリルエーテルは、次いで、トリクロロシランと反応して、トリクロロシリル基を有するフッ素化シランを形成することができる。トリクロロシリル基は、メタノールのようなアルコールと反応して、トリアルコキシシリル基（例えば、式（ V I ）のようなトリメトキシシリル基）を形成することができる。 20



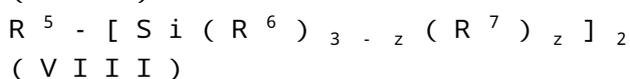
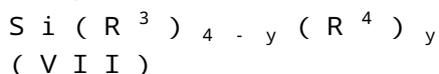
式（ I B ）の化合物の調製方法は公知である。これらのフッ素化シランは、例えば、米国特許第 7, 294, 731 ( B 1 ) 号 ( F l y n n ら ) に記載のように調製し得る。より具体的には、上の式（ V ）のフッ素化アリルエーテルを、例えば、 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  のようなメルカプトシランと反応させることができる。

【 0 1 8 2 】

式（ I ）のフッ素化シランに加えて、ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティング組成物は任意選択の架橋剤を含み得る。架橋剤は、典型的には、2つ以上の反応性シリル基を有する（すなわち、反応性シリル基は少なくとも1つのヒドロキシル又は加水分解性基を有するものである。）。架橋剤のこれらのシリル基は、珪質基材と反応しなかった、フッ素化シランの任意の反応性シリル基と反応し得る。あるいは、架橋剤の第1の基が珪質基材と反応することができ、架橋剤の第2の基がフッ素化シランの反応性シリル基と反応することができる。この代替的な反応においては、架橋剤は、フッ素化シランと珪質基材との連結剤として機能することができる。 30

【 0 1 8 3 】

いくつかの架橋剤は複数の反応性シリル基を有する。いくつかの架橋剤は、複数のシリル基を有するポリマーであってもよい。1つのこのようなポリマーは、ポリ（ジエトキシシラン）である。他の架橋剤は式（ X I I ）又は式（ X I I I ） 40



[ 式（ V I I ）又は（ V I I I ）中、各  $\text{R}^3$  又は  $\text{R}^6$  は独立して、ヒドロキシル又は加水分解性基であり、各  $\text{R}^4$  又は  $\text{R}^7$  は独立して非加水分解性基である。 ] ののものであってもよい。式（ V I I ）の変数  $y$  は、0 ~ 3 の範囲の整数（すなわち、0、1、2、又は3）である。式（ V I I I ）の変数  $z$  は、0 ~ 2 の範囲の整数（すなわち、0、1、又は2）である。式（ V I I I ）の基  $\text{R}^5$  は、1 ~ 10 個の炭素原子、1 ~ 6 個の炭素原子、1 50

～ 4 個の炭素原子、又は 1 ～ 3 個の炭素原子を有するアルキレンである。アルキレン R<sup>5</sup> は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであることができる。

【 0 1 8 4 】

式 ( V I I ) 又は ( V I I I ) の各 R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基はそれぞれ、ヒドロキシル又は加水分解性基である。この基は、フッ素化シラン中の残りの反応性シリルと反応することができる。複数のそのような R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基を複数のフッ素化シランと反応させることにより、フッ素化シランを架橋することができる。あるいは、そのような基の 1 つは珪質基材表面とも反応することができ、別のそのような基はフッ素化シランと反応して、フッ素化シランを珪質基材に共有結合させることができる。好適な加水分解性 R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基としては、例えば、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、又はハロ基が挙げられる。

10

【 0 1 8 5 】

好適なアルコキシ R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基は、式 - O R<sup>a</sup> [ 式中、R<sup>a</sup> は、1 ～ 10 個の炭素原子、1 ～ 6 個の炭素原子、1 ～ 4 個の炭素原子、1 ～ 3 個の炭素原子、又は 1 ～ 2 個の炭素原子を有するアルキル基である。 ] のものである。アルコキシ基のアルキル部分は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。式 ( I ) の多くの実施形態において、各 R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基は、1 ～ 4 個の炭素原子、又は 1 ～ 3 個の炭素原子を有するアルコキシである。

【 0 1 8 6 】

好適なアリーロキシ R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基は、式、- O A r [ 式中、A r はアリール基である。 ] である。アリール基は、少なくとも 1 つの炭素環式芳香環を有する一価の基である。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリーロキシ基のアリール部分は、多くの場合、6 ～ 12 個の炭素原子、又は 6 ～ 10 個の炭素原子を有する。多くの実施形態において、アリーロキシ基はフェノキシである。

20

【 0 1 8 7 】

好適なアラルキルオキシ R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基は、式、- O R<sup>b</sup> - A r のものである。R<sup>b</sup> 基は、1 ～ 10 個の炭素原子、1 ～ 6 個の炭素原子、又は 1 ～ 4 個の炭素原子を有し、及び 6 ～ 12 個の炭素原子、又は 6 ～ 10 個の炭素原子を持つアリール部分を有する、二価アルキレン基である。アルキレンは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであることができる。A r 基は、少なくとも 1 つの炭素環式芳香環を有するアリール基である。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6 ～ 12 個の炭素原子、又は 6 ～ 10 個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。

30

【 0 1 8 8 】

好適なアシルオキシ R<sup>3</sup> 基又は R<sup>6</sup> 基は、式 - O ( C O ) R<sup>c</sup> [ 式中、R<sup>c</sup> は、アルキル、アリール、又はアラルキルである。 ] のものである。基 ( C O ) は、カルボニル基を意味する。好適なアルキル R<sup>c</sup> 基は、多くの場合、1 ～ 10 個の炭素原子、1 ～ 6 個の炭素原子、又は 1 ～ 4 個の炭素原子を有する。アルキルは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。好適なアリール R<sup>c</sup> 基は、炭素環式であり、少なくとも 1 つの芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6 ～ 12 個の炭素原子、又は 6 ～ 10 個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。好適なアラルキル R<sup>c</sup> 基は、多くの場合、1 ～ 10 個の炭素原子、1 ～ 6 個の炭素原子、又は 1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基を有し、及び 6 ～ 12 個の炭素原子、又は 6 ～ 10 個の炭素原子を有するアリール基を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも 1 つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6 ～ 12 個の炭素原子、又は 6 ～ 10 個の炭素原子を有す

40

50

る。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。

【0189】

好適なハロR<sup>3</sup>基又はR<sup>6</sup>基としては、これらに限定されるものではないが、プロモ、ヨード、又はクロロ基が挙げられる。ハロは、多くの場合、クロロである。

【0190】

式(VII)又は(VIII)の各R<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基は、それぞれ、非加水分解性基である。多くの非加水分解性基は、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基である。好適なアルキルR<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基としては、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するものが挙げられる。アルキルは、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。好適なアリールR<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基は、炭素環式であり、少なくとも1つの芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6~12個の炭素原子、又は6~10個の炭素原子を有する。アリール基は、多くの場合、フェニルである。好適なアラルキルR<sup>4</sup>基又はR<sup>7</sup>基は、多くの場合、1~10個の炭素原子、1~6個の炭素原子、又は1~4個の炭素原子を有するアルキレン基、及び6~12個の炭素原子、又は6~10個の炭素原子を有するアリール基を有する。アラルキル基のアルキレン部分は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせであり得る。アラルキル基のアリール部分は、少なくとも1つの炭素環式芳香環を有する。更なる炭素環式環が芳香環に縮合していてもよい。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。アリール基は、多くの場合、6~12個の炭素原子、又は6~10個の炭素原子を有する。アラルキル基のアリール部分は、多くの場合、フェニルである。

10

20

【0191】

架橋剤の例としては、テトラエトキシシラン(TEOS)等のテトラアルコキシシラン類及びビス(トリエトキシシリル)エタンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0192】

硬化性コーティング組成物に含まれる場合には、架橋剤のフッ素化シランに対する重量比(架橋剤:フッ素化シラン)は、多くの場合、少なくとも0.5:100、少なくとも1:100、少なくとも2:100、又は少なくとも5:100である。重量比は、30:100まで、20:100まで、又は10:100までであってもよい。例えば、架橋剤のフッ素化シランに対する重量比は、0.5:100から30:100までの範囲、1:100から20:100までの範囲、又は1:100から10:100までの範囲であり得る。

30

【0193】

任意のコーティング組成物は、通常フッ素化溶媒である任意選択の溶媒を含んでいてもよい。フッ素化溶媒は、典型的には、フッ素化シランと、又はフッ素化シラン及びフッ素化ポリエーテル油の両方と混和性である。フッ素化溶媒としては、限定するものではないが、ペルフルオロ炭化水素(例えば、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロヘプタン及びペルフルオロオクタン等)、フッ素化炭化水素(例えば、ペンタフルオロブタン、ペルフルオロヘキシルエテン(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、ペルフルオロブチルエテン(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>H、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CH=CHC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、又は2,3-ジヒドロデカフルオロペンタン等)、ハイドロフルオロエーテル(例えば、メチルペルフルオロブチルエーテル、エチルペルフルオロブチルエーテル、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H、及びC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CF=CF<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>等)、並びにこれらの組合せが挙げられる。いくつかのハイドロフルオロエーテルが、3M Company (Saint Paul, MN)から、商品名「3M NOVEC」(商標)高機能性液体(例えば、3M NOVEC(商標)高機能性液体7000、7100、7200、7200DL、7300、7500、71DE及び71DA)として市販されている。

40

【0194】

50

フッ素化溶媒は、フッ素化溶媒と混和性の任意選択の有機溶媒を少量含んでいてもよい。例えば、溶媒（すなわち、フッ素化溶媒に加えて任意選択の有機溶媒）は、溶媒の総重量を基準として約10重量%までの、約8重量%までの、約6重量%までの、約4重量%までの、約2重量%までの、又は約1重量%までの有機溶媒を含み得る。フッ素化溶媒と組み合わせるための好適な有機溶媒としては、限定するものではないが、脂肪族アルコール（例えば、メタノール、エタノール、及びイソプロパノール等）、ケトン（例えば、アセトン及びメチルエチルケトン等）、エステル（例えば、酢酸エチル及びギ酸メチル等）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル t - ブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテル（DPM）等）、塩素化炭化水素（trans - ジクロロエチレン等）、アルカン（例えば、ヘプタン、デカン等）、及びその他のパラフィン系（すなわち、オレフィン系）溶媒が挙げられる。好ましい有機溶媒として、多くの場合、エタノール及びイソプロパノール等の脂肪族アルコールが挙げられる。

10

## 【0195】

コーティング組成物に溶媒（すなわち、フッ素化溶媒に加えていずれかの任意選択の有機溶媒）が加えられる場合には、任意の好適な量の溶媒が使用され得る。典型的には、フッ素化シラン等のコーティング組成物の他の成分が溶媒に溶解している。硬化性コーティング組成物を珪質基材に適用するのに望ましい粘性をもたらすために、溶媒の量もまた選択され得る。いくつかの例示のコーティング組成物は、約50重量%までの、約60重量%までの、約70重量%までの、約75重量%までの、約80重量%までの、約90重量%までの、約95重量%までの、約98重量%までの、又は約99.9重量%までの溶媒を含む。いくつかの例示の硬化性コーティング組成物は、少なくとも約1重量%、少なくとも約5重量%、少なくとも約10重量%、少なくとも約15重量%、少なくとも約20重量%、少なくとも約25重量%、又は少なくとも約30重量%の溶媒を含む。例えば、硬化性コーティング組成物は、約1～約99.9重量%、約1～約95重量%、約5～約90重量%、約10～約90重量%、約20～約90重量%、約30～約90重量%、約40～約90重量%、約50～約90重量%、約50～約85重量%、又は約60～約85重量%の溶媒を含み得る。

20

## 【0196】

いくつかの実施形態において、ポリマーヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランコーティング組成物は、式(I)のフッ素化シラン及びフッ素化溶媒を含む濃縮物の形で提供され得る。濃縮物は、濃縮物の総重量を基準として約99重量%までの、約98重量%までの、約95重量%までの、約90重量%までの、約85重量%までの、約80重量%までの、約75重量%までの、又は約70重量%までのフッ素化溶媒を含む。

30

## 【0197】

いくつかの実施形態において、任意選択の湿気硬化触媒がポリマーコーティング組成物に含まれる。好適な湿気硬化触媒は、ポリマーコーティング組成物中（例えば、フッ素化溶媒中、又はフッ素化溶媒に加えて任意選択の有機溶媒の組み合わせ中）に溶解するものであり、それには例えば、アンモニア、N - 複素環式化合物、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、又はトリアルキルアミン、有機酸又は無機酸、金属カルボキシレート、金属アセチルアセトナート錯体、金属粉、過酸化物、金属塩化物、有機金属化合物等、及びこれらの組み合わせを挙げることができる。使用される場合には、湿気硬化触媒は、硬化性コーティング組成物に溶解する量で使用される。いくつかの実施形態において、湿気硬化剤は、硬化性コーティング組成物の総重量を基準として約0.1～約10重量%の範囲、約0.1～約5重量%の範囲、又は約0.1～約2重量%の範囲の量で存在する。

40

## 【0198】

湿気硬化触媒として機能することができるN - 複素環式化合物の例としては、1 - メチルピペラジン、1 - メチルピペリジン、4, 4' - トリメチレンジピペリジン、4, 4' - トリメチレン - ビス(1 - メチルピペリジン)、ジアゾピシクロ[2.2.2]オクタン、シス - 2, 6 - ジメチルピペラジン等、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、こ

50

れらに限定されない。湿気硬化触媒として機能することができるモノアルキルアミン、ジアルキルアミン、及びトリアルキルアミンの例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、DBU（すなわち、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン）、DBN（すなわち、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン）、1,5,9-トリアザシクロドデカン、1,4,7-トリアザシクロノナン等、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。湿気硬化触媒として機能することができる有機酸又は無機酸の例としては、酢酸、ギ酸、トリフル酸、トリフルオロ酢酸、ペルフルオロ酪酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、マレイン酸、ステアリン酸、クエン酸、塩化水素酸、硝酸、硫酸、リン酸、塩素酸、次亜塩素酸等、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0199】

別の態様において、a)珪質基材、及びb)珪質基材に隣接する硬化性コーティング組成物の層を含む物品が提供される。ポリマーコーティング組成物は、本明細書において記載の任意のものである。

【0200】

珪質基材は、基材全体に分布したケイ素を含む種々の材料から形成されたものを含む。珪質基材の例として、ガラス、セラミック材料、施釉セラミック材料、コンクリート、モルタル、グラウト、及び天然又は人工石が挙げられるが、これらに限定されない。珪質基材は、例えば、エレクトロニックディスプレイ（例えば、タッチスクリーン等のエレクトロニックディスプレイの外部表面）、鏡、窓、フロントガラス、セラミックタイル、シャワー室、トイレ、流し等の一部であり得る。多くの実施形態において、珪質基材は透明（transparent）であり、これは人間の肉眼で珪質基材を通して見通すことができることを意味する。透明基材は、無色（clear）でも着色していてもよい。

20

【0201】

更に別の態様では、フッ素化表面の製造方法が提供される。この方法は、珪質基材を提供することと、珪質基材に隣接してコーティング組成物を配置することと、を含む。本明細書に記載の任意のコーティング組成物が使用され得る。この方法は、コーティング組成物を珪質基材の表面と反応させ、コーティング組成物を形成することを更に含む。珪質基材上のコーティング組成物は、例えば、耐摩耗性のある表面、易洗浄の表面、良好な感応を持つ表面（すなわち、指が容易に表面を滑ることができる表面）、又はこれらの組み合わせを提供することができる。

30

【0202】

本発明のヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーを含むコーティングは、種々の基材、特に硬質の基材に適用することができる。これらを撥油性、撥水性、及び防汚性にする。ポリマーコーティング組成物は、任意の好適な適用方法を使用して、珪質基材に適用することができる。いくつかの実施形態において、ポリマーコーティング組成物は、蒸着法を使用して適用される。他の実施形態において、コーティング組成物は、スプレーコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティング、スピニング、メニスカスコーティング等の技術を使用して適用される。

40

【0203】

蒸着法は、単独で又は他の適用方法と組み合わせて使用され得る。いくつかの実施形態において、ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーは珪質基材上に蒸着される。溶液は、下記のようにスプレーコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティング、スピニング、又はメニスカスコーティング等の種々のコーティング方法により適用され得る。

【0204】

ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーの付着に蒸着が使用される場合には、珪質基材は、典型的には、真空チャンバ内に置かれる。圧力を減じた後、フッ素化シランが真空チャンバ内で気化させられる。ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シラ

50

ンポリマーを、真空チャンバ内で加熱されるるつぼ中に置くか又は多孔質ペレットに吸収させることができる。蒸着に使用される条件は、ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーの分子量に依存する。いくつかの実施形態において、蒸着中の圧力は、約  $10^{-2}$  torr 未満、約  $10^{-3}$  torr 未満、約  $10^{-4}$  torr 未満、又は約  $10^{-5}$  torr 未満である。フッ素化溶媒がコーティング組成物に含まれる場合には、フッ素化溶媒は、典型的には、真空チャンバ内の圧力が下げられるときに除去される。コーティング温度は、付着される材料の沸点に基づき選択される。典型的には、沸点以上、分解温度未満のコーティング温度が選択される。好適な温度は、多くの場合、少なくとも約 100、少なくとも約 150、少なくとも約 200、又は少なくとも約 250 である。

10

**【0205】**

スプレーコーティング、ナイフコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、又はメニスカスコーティング等のコーティング技術が使用される場合、コーティング組成物は、典型的には、フッ素化溶媒を含む。コーティング組成物の固形分パーセント（固形分％）は、通常、特定の適用方法に好適な溶液粘性を提供し、フッ素化シラン等の、コーティング組成物の種々の成分を溶解するように選択される。多くの適用方法において、固形分％は、約 50 重量％以下、約 40 重量％以下、約 30 重量％以下、約 25 重量％以下、約 20 重量％以下、約 15 重量％以下、約 10 重量％以下、又は約 5 重量％以下である。固形分％は、通常、少なくとも約 0.1 重量％、少なくとも約 1 重量％、少なくとも約 2 重量％、又は少なくとも約 5 重量％である。固形分は、ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマー、及びフッ素化溶媒に溶解又は懸濁した任意の他の材料を含む。

20

**【0206】**

ポリマーコーティング組成物は、通常、珪質基材に室温（約 15 ~ 約 30 の範囲、又は約 20 ~ 約 25 の範囲）で適用される。あるいは、コーティング組成物は、例えば、約 40 ~ 約 300 の範囲、約 50 ~ 約 200 の範囲、又は約 60 ~ 約 150 の範囲等の高温で予備加熱された珪質基材に適用し得る。

**【0207】**

ペルフルオロポリエーテルシランコーティング組成物で処理し得る好適な基材としては、硬質面を有し、好ましくはヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーと反応し得る官能基を有する、基材が挙げられる。好ましくは、基材の表面のかかる反応性は、活性水素原子によりもたらされる。このような活性水素原子が存在しないとき、基材はまず酸素を含有するプラズマ中、又はコロナ雰囲気中で処理され、それを反応性とすることができる。

30

**【0208】**

基材を処理することで、処理表面の撥油性及び撥水性により処理表面の汚れの保持力が低くなり、より容易に洗浄できるようになる。本発明の組成物から得ることができる処理表面は高度に耐久性であることから、長時間にわたり露出又は使用し、及び洗浄を繰り返した場合にも、これらの所望の特性は維持される。

**【0209】**

最適な特徴、特に耐久性を得るために、本発明の組成物を適用する前に、基材を洗浄してもよい。つまり、コーティングされる基材の表面には、コーティング前に有機汚染物質が実質的にあってはならない。洗浄技術は、基材の種類に依存し、例えば、アセトン又はエタノールのような有機溶媒による溶媒洗浄工程を含む。

40

**【0210】**

更に別の態様において、a) 珪質基材、及び b) 珪質基材に隣接するコーティング組成物の層、を含む物品が提供される。コーティング組成物は、コーティング組成物と珪質基材の表面との反応生成物を含む。本明細書において記載される任意のコーティング組成物は、コーティング組成物の形成に使用され得る。

**【0211】**

50

本明細書において使用するとき、用語「硬化」は、ヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーのシリル基と珪質基材との反応を指す。本明細書において使用するとき、用語「硬化したコーティング組成物」は、硬化を受けたコーティング組成物を指す。硬化反応は、 $-Si-O-Si-$ 基の生成、及びヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーの珪質基材への共有結合をもたらす。このシロキサン基では、一方のケイ素原子はヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーのシリル基に由来しており、そして他方のケイ素原子は珪質基材に由来している。

#### 【0212】

任意の方法を使用した適用に続き、ポリマーコーティング組成物を乾燥して溶媒を除去し、次いで周囲温度（例えば約15～約30の範囲、又は約20～約25の範囲）、又は高温（例えば約40～約300の範囲、約50～約250の範囲、約50～約200の範囲、約50～約175の範囲、約50～約150の範囲、約50～約125の範囲、又は約50～約100の範囲）において、硬化の進行に十分な時間硬化してもよい。試料は多くの場合、硬化温度で少なくとも約10分間、少なくとも約20分間、少なくとも約30分間、少なくとも約40分間、少なくとも約1時間、少なくとも約2時間、少なくとも約4時間、又は少なくとも約24時間保持される。乾燥及び硬化工程は、並行して、又は別々に、温度を調節することにより起こり得る。

10

#### 【0213】

硬化は、多くの場合、幾らかの水の存在で起こる。上記の加水分解性基の加水分解を起こすのに十分な水が多くの場合存在し、それ故 $-Si-O-Si-$ 基を形成する縮合が起こり得る（それによって硬化が達成され得る。）。水は、大気中（例えば、約20%～約70%の相対湿度を有する大気中）、珪質基材の表面上、硬化性コーティング組成物中、又はこれらの組み合わせに存在し得る。

20

#### 【0214】

硬化したコーティングは、任意の望ましい厚さを有し得る。この厚さは、多くの場合、約2～約20nmの範囲である。例えば、厚さは、約2～約20nm、約2～約10nm、又は約4～約10nmの範囲であり得る。

#### 【0215】

本発明のポリマーコーティング組成物を有する物品は、多くの場合、未コーティングの珪質基材と比較して、改善された耐摩耗性を有する。コーティングされた珪質基材は、スチールウール（例えば、ガラス表面を引っ掻き得るスチールウール0000番）によって、硬化したコーティングの撥水及び/又は撥油特性を保持しながら、摩耗され得る。コーティングされた珪質基材は、典型的には、未コーティングの珪質基材に比べて低い摩擦係数を有する。この低い摩擦係数により、コーティングされた珪質基材の改善された耐摩耗性に寄与することができる。

30

#### 【0216】

本発明のポリマーコーティング組成物を有する物品は、良好な感触応答を提供する。すなわち、指が容易に物品の表面上を滑ることができる。これは、物品がタッチスクリーンにおけるようなエレクトロニックディスプレイにおいて使用される際に特に望ましい。

#### 【0217】

物品は易洗浄の表面を有する。この易洗浄の表面は、硬化性コーティング組成物におけるフッ素化材料の使用により提供される。硬化したコーティング組成物を有する物品の表面は、疎水性である傾向がある。水の接触角は、多くの場合、少なくとも約85度、少なくとも約90度、少なくとも約95度、少なくとも約100度、少なくとも約105度、少なくとも約110度、又は少なくとも約115度に等しい。

40

#### 【0218】

1つの実施形態において、本発明の組成物でコーティングされた物品は民生用電子機器である。民生用電子機器としては、限定するものではないが、パーソナルコンピュータ（ポータブル及びデスクトップ）、タブレット又はスレート型コンピュータデバイス、携帯電子及び/又は通信デバイス（例えば、スマートフォン、デジタル音楽プレイヤー、多機

50

能デバイス等)、その機能が、デジタルメディアの作成、記憶又は消費を含む任意のデバイス、又は任意の民生用電子製品の任意の構成部品又は下位構成部品が挙げられる。

【0219】

硬化性コーティング組成物、硬化性コーティング組成物を含む物品、硬化したコーティング組成物を含む物品、及び硬化したコーティング組成物を用いる物品の製造方法等の、種々の成果が提供される。

【0220】

[実施例]

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例はあくまで説明を目的としたものであって、添付の「特許請求の範囲」を限定するためのものではない。

10

【0221】

材料

すべての溶媒は市販品供給元から入手される標準の試薬グレードであり、特記しない限り更に精製せずに使用した。

【0222】

「フロートガラスプレート」は、Cardinal Glass Industries (Eden Prairie, MN, USA) から入手したフロートガラスの板ガラスを指す。ガラスプレートの一方の面はスズの表面層を有している。

20

【0223】

「化学強化ガラスプレート」は、Corning Incorporated から入手可能なアルカリアルミノケイ酸塩ガラスを指す。

【0224】

「HFPO」は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを指す。

【0225】

「PF-5060DL (商標)」は、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から商品名 3M PERFORMANCE FLUID PF-5060DL (商標) として市販されている、完全にフッ素化された液体を指す。

【0226】

「NOVEC (商標) 7100」は、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から商品名 3M NOVEC (商標) 高機能性流体 7100 として市販されている、ハイドロフルオロエーテル溶媒を指す。「NOVEC (商標) 7200DL」及び「NOVEC (商標) 7200」は、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から商品名 3M NOVEC (商標) 高機能性流体 7200DL 及び 3M NOVEC (商標) 高機能性液体 7200 として市販されている、ハイドロフルオロエーテル溶媒を指す。

30

【0227】

「NOVEC (商標) 7300」は、3M Company (Saint Paul, MN, USA) から商品名 3M NOVEC (商標) 高機能性流体 7300 として市販されている、ハイドロフルオロエーテル溶媒を指す。

40

【0228】

付着方法

フロートガラス又は化学強化ガラスの2種類のガラスプレートを試験に使用した。これらは、実施例のセクションを通して「フロートガラス」又は「化学強化ガラス」と呼ばれる。

【0229】

フロートガラスプレート試料を調製する場合、それぞれのガラスプレート基材のスズ表面層を有する面を、紫外線下で蛍光を用いて特定し、「裏」とマークした。下記の実施例によるコーティングは、ガラスプレート(基材)の表(オモテ)又は空気側にのみ付着し

50

た。

【0230】

化学強化ガラスプレート試料を調製する場合、ガラスの両面が同じ組成を有し、「表（オモテ）」面又は「裏」面の特定は要求されない。

【0231】

使用に先立ち、すべての種類のガラスプレート基材を、1つ以上の方法により洗浄した。

【0232】

第1の方法は、ガラス表面をイソプロピルアルコール（IPA）で湿らすこと、及び柔らかい織布（VWR North America (Batavia, IL, USA) から商品名SPEC-WIPE4（カタログ番号21912-046）として市販されている。）を使用して、ガラスプレートの端部を含むすべての表面を拭うことを含んでいた。

10

【0233】

第2の方法は、約100 に加熱された、4部の濃硫酸と1部の30%過酸化水素との攪拌した混合物に、ガラスプレート基材を10分間浸漬することを含んでいた。洗浄混合物から取り出し、ガラスプレートを脱イオン水槽に入れ、次いで、脱イオン水の流れの下ですすいだ。ガラスプレートを、次いで、窒素流の下で乾燥させ、約30分以内にコーティングした。

【0234】

第3の方法は、ガラスプレート基材を、1部の30%水酸化アンモニウムと、2部の30%過酸化水素と、20部の脱イオン水との攪拌した混合物に10分間浸漬することを含んでいた。混合物を約50 に加熱した。洗浄混合物から取り出し、ガラスプレートを脱イオン水槽に入れ、次いで、脱イオン水の流れの下ですすいだ。ガラスプレートを、次いで、窒素流の下で乾燥させ、約30分以内にコーティングした。

20

【0235】

アネスト岩田（横浜、日本）から部品番号RG-3L-3Sとして市販されているスプレーガンを使用して、コーティングを適用した。ガラス表面を完全にコーティングするよう十分な流体を適用した。スプレーコーティング後、コーティングしたガラスプレートを、少なくとも135 に加熱したオープン内で、下記の各実施例で指定される時間硬化した。硬化後、コーティングされたガラスプレートを放冷し、任意の後続の試験を行う前に最低16時間放置した。

30

【0236】

接触角の測定方法

コーティングされた基材は、上述の付着方法を使用して、以下の実施例に記載のように調製された。

【0237】

コーティングされた基材を、織布（VWR North America (Batavia, IL, USA) から商品名SPEC-WIPE4（商標）（カタログ番号21912-046）として市販されている。）で拭い、イソプロピルアルコール（IPA）で湿らした。水（H<sub>2</sub>O）及びヘキサデカン（HD）接触角の測定（水及びヘキサデカンをそれぞれ湿潤液として使用）の前に、IPAを蒸発させた。

40

【0238】

受け取ったままの試薬グレードのヘキサデカン及びろ過した脱イオン水を使用して、Krusss GmbH (Hamburg, Germany) から商品番号DSA100Sとして市販されている、Krusss ビデオ接触角分析器により測定を行った。報告された値は、少なくとも3滴についての測定の平均である。液滴体積は、静的水接触角測定に関しては5マイクロリットル（ $\mu\text{L}$ ）であり、静的ヘキサデカン接触角測定に関しては4 $\mu\text{L}$ であった。

【0239】

摩耗の測定方法

50

Taber Industries of North Tonawanda (NY, USA) から入手した TABER 5900 リニア摩耗試験機を使用して、2つの摩耗試験方法の1つを行った。

【0240】

第1の摩耗試験方法では、Taber Industries から入手可能な直径1インチの円形のアルミニウム工具を使用した。スチールウール(0000番)を約1インチ×1インチの正方形に切り取り、両面テープを使用して摩耗工具に固定した。

【0241】

第2の摩耗試験方法では、Taber Industries から入手可能な1センチメートル(cm)×1cmの正方形の工具を使用した。スチールウール(ガラスの表面を引っ掻くことができる、0000番)は、約20ミリメートル(mm)×40mmのサイズに切り取り、1度折りたたみ、正方形の工具と試験されるコーティングされたガラス基材との間に置いた。スチールウールの繊維の方向(grain)は、直線状の摩耗方向に平行になるように整列した。

10

【0242】

60サイクル/分(1サイクルは前進拭いと、その後の後退拭いとからなる。)の速度で、2.5ニュートン(N)(上記の第1の摩耗方法を使用)、又は10ニュートン(N)(上記の第2の摩耗方法を使用)のいずれかの力、及び70mmのストローク長で、少なくとも1,000サイクル単位で試料を摩耗した。それぞれ1000サイクル(又はそうでなければ指定された通り)の摩耗後、コーティングされた基材をIPAで洗浄した。水及びヘキサデカン(HD)両方の接触角の測定を行った。同じコーティングされた基材を再度IPAで洗浄し、更に1000サイクル(又はそうでなければ指定された通り)の摩耗を行った。所与の一連の試料を、第1又は第2のいずれかの摩耗方法により摩耗し、組み合わせた方法では摩耗を行わなかった。

20

【0243】

摩擦係数の測定方法

ASTM D1894-08(Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet)に記載された方法の修正を使用して、コーティングされたガラス基材上の摩擦係数(CoF)を測定した。

30

【0244】

Extended Capability Slip/Peel Tester、モデル番号SP-102B-3M-90(Instrumentors, Inc., (Strongsville, OH))を使用して、CoFの測定結果を得た。この装置の片を、 $70 \pm 3^\circ\text{F}$ 及び $50 \pm 5\% \text{RH}$ に保たれた、恒温恒湿試験室に置いた。

【0245】

フオートガラス片(5インチ×10インチ×0.125インチ)を、第1の方法、続いて第2の方法を使用して、上述のように洗浄した。次いで、洗浄した基材をコーティングし、上述のように硬化させた。コーティングされた基材を恒温恒湿試験室に置き、試験に先立ち最低18時間平衡させた。

40

【0246】

Rogers Corporation(Rogers, CT)からのPoron(登録商標)ThinStickポリウレタン発泡体、p/n4790-92TS1-12020-04を、コーティングされたガラス基材に接触する、スレッドに(試験方法手順毎に)接着された材料として使用した。発泡体片を正方形に切り(2.5インチ×2.5インチ)、恒温恒湿試験室に置き、試験に先立ち最低18時間平衡させた。

【0247】

ASTM D1894-08に規定された手順に従い、CoFを測定した。コーティングされた基材を、コーティングされた面を上側にして、両面テープにより平面に接着した

50

。発泡体を、両面テープを使用して、スレッド（発泡体側を上にして）に接着した。発泡体を取り付けたスレッドをコーティングされた基材上に置き、ASTMに記載のように、スレッドを固定し、平面を12インチ/分の速度で下に動かし、測定した。報告したCOFのデータは、同じ発泡体片及び同じコーティングされた基材を使用して、連続して行われた、少なくとも3回の測定の平均に基づいた。それぞれのコーティングされた基材には、新しい発泡体片を使用した。

【0248】

調製1：HFPO誘導メチルエステルの調製

メチルエステル $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$  [式中、変数aは4~100の範囲の平均値を有する。]を、その記載を本明細書に参照により援用する米国特許第3,250,808号(Mooreら)に記載の方法に従って、ジグリム溶媒中で、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの金属フッ化物開始オリゴマー化により調製した。低沸点成分を除去するために、生成物を蒸留により精製した。以下の調製実施例に記載の化学に従って、いくつかの異なる数平均分子量の材料を調製し、対応するアリルエーテルに転換した。

10

【0249】

Mooreらにより記載されたものに加えて、S.V.KostjukらによりMacromolecules, 42, 612-619 (2009)に記載されたような、ヘキサフルオロプロペン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、及び1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを含む、他の溶媒もまた使用することができた。

20

【0250】

あるいは、メチルエステルは、下記の調製2に記載のように、対応する市販のカルボン酸からも調製することができた。

【0251】

調製2：HFPO誘導カルボン酸からのHFPO誘導メチルエステルの調製

E.I.Du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, USA)から入手可能な、KRYTOX 157FS(H) (249.9g、0.042モル、 $M_N = 5900$ 、 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2H$ )、及びジメチルホルムアミド(5.0g、0.069モル)を、オーバーヘッド攪拌棒、並びに乾燥窒素源、及び希炭酸カリウム水溶液を含むスクラバーに繋がる窒素T字管を最上部に取り付けた水冷却器を備えた、500mL3つ口丸底フラスコに加えた。混合物を75に加熱し、その後、塩化チオニル(10.1g、0.085モル、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)から入手)を、フラスコの第3の口を通してピペットで添加した。(65で実行される反応で、当量の塩化オキサリルは塩化チオニルと置換することができた。)ガス発生が観察され、75で更に16時間、反応を攪拌した。生成物は、HFPO誘導カルボン酸塩化物であった。

30

【0252】

この終了時に、メタノール(25mL)を反応混合物に加え、HFPO誘導カルボン酸塩化物をメチルエステルに転換した。反応混合物を75で更に1時間攪拌した。混合物が冷めた後、得られた2相系を分離した。下部の生成物相をPF-5060DL(200mL)に溶解し、アセトン(25mL)で1回洗浄した。溶液を、Horizon Technology, Inc. (Salem, NH, USA)から入手可能な、GORE-TEXプロセスろ過媒体を備えたDRYDISK Separation Membraneにより、ろ過した。回転蒸発(ロータリーエバポレーターによる蒸発)により溶媒を除去し、 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CO_2CH_3$ を、98%を超える収率で得た。

40

【0253】

調製3：HFPO誘導メチルエステルからのHFPO誘導アルコールの調製

HFPO誘導メチルエステル $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)$

50

$\text{CO}_2\text{CH}_3$  ( $M_N = 5900$ 、 $195.5\text{ g}$ 、 $0.033$ モル)、NOVEC (商標) 7100 ( $293\text{ g}$ )、及びテトラヒドロフラン ( $60\text{ g}$ )を、オーバーヘッド攪拌棒を備えた1L3つ口丸底フラスコに入れた。この溶液を、氷浴中で約3 に冷却した。Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA) から入手した水素化ホウ素ナトリウム ( $5.16\text{ g}$ 、 $0.136$ モル)を溶液に加えた。温度が1 に達したとき、無水メタノール ( $4.4\text{ g}$ )を添加した。

【0254】

続いて、約1時間間隔で更に3回メタノール (それぞれ約  $4.4\text{ g}$ )を加え、次いで反応混合物を最後のメタノールの添加後約16時間かけて室温まで自然昇温させた。次に、氷浴中で反応混合物を約1 に冷却し、更にメタノール ( $17.5\text{ g}$ )を添加した。混合物を30分攪拌し、次いで室温まで自然昇温させた。次いで、NOVEC (商標) 7100 ( $101\text{ g}$ )及び氷酢酸 ( $2.1\text{ g}$ )を加え、混合物のpHを6~9の範囲とした。pHが約5に達するまで更に酢酸を加え、合計で  $33\text{ g}$ になった。次いで、脱イオン水 ( $200\text{ mL}$ )を加え、フラスコの内容物を分液漏斗に移した。下相を除き、 $200\text{ mL}$ の水で洗浄した。下部の有機相を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過した。回転蒸発により溶媒を除去し、 $193\text{ g}$ の生成物アルコール  $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を高純度で得た。

10

【0255】

調製4：HFPO誘導アルコールからのHFPO誘導アリルエーテルの調製

HFPO誘導アルコール  $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$  ( $M_N = 5900$ 、 $181\text{ g}$ 、 $0.031$ モル)、及びNOVEC (商標) 7200 ( $360\text{ g}$ )を、オーバーヘッド攪拌棒を備えた1L3つ口丸底フラスコ内に入れた。脱イオン水 ( $7\text{ g}$ )中の水酸化カリウム ( $4.33\text{ g}$ 、 $0.066$ モル)溶液、及びテトラブチルアンモニウムブロマイド ( $2\text{ g}$ )を加えた。63 まで30分間、反応混合物を加熱した。次に、臭化アリル ( $9.3\text{ g}$ 、 $0.076$ モル)を添加し、反応混合物を約16時間63 に保持した。次いで、冷却した反応混合物を分液漏斗に移し、水相を分離し廃棄した。有機相を、約2Nの塩酸水溶液  $250\text{ mL}$ で、次いで塩化ナトリウム飽和水溶液  $50\text{ mL}$ で洗浄した。次いで、下部の有機相を分離し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、ろ過した。次いで、シリカゲル ( $15\text{ g}$ )を加え、溶液を短時間かき混ぜ、シリカゲルをろ過により除去した。真空下 ( $60$ 、 $1.3\text{ kPa}$  ( $10\text{ torr}$ ))で回転蒸発により溶媒を除去し、 $173\text{ g}$ のアリルエーテル生成物  $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を、ある程度の出発材料のアルコールをなお含有する約94重量%の純度で得た。

20

30

【0256】

反応を、次の点を変更して繰り返した。上記反応からの純度94% (6%のHFPO誘導アルコール出発原料を含む。)のHFPO誘導アリルエーテル生成物  $173\text{ g}$ 、NOVEC (商標) 7200 ( $347\text{ g}$ )、水酸化カリウム ( $9.8\text{ g}$ 、 $0.149$ モル)の脱イオン水 ( $12.5\text{ g}$ )中の溶液、テトラブチルアンモニウムブロマイド ( $4\text{ g}$ )、及び臭化アリル ( $23.9\text{ g}$ 、 $0.195$ モル)。反応を、16時間45 に保持した。反応混合物を結晶性固体からデカントし、分液漏斗に入れた。水層及び少量の上部油層を除去した。減圧で回転蒸発により溶媒及び任意の過剰な揮発性試薬を除去し、混合物を、 $90$ 、 $10\text{ torr}$ で1時間保持した。混合物をNOVEC (商標) 7200 ( $500\text{ mL}$ )に再度溶解し、ろ過した。シリカゲル ( $25\text{ g}$ )を加え、混合物を30分間攪拌した。濾過によりシリカゲルを除去し、 $65$ 、 $1.3\text{ kPa}$  ( $10\text{ torr}$ )で回転蒸発により溶媒を除去し、HFPO誘導アルコール出発材料を含有しないHFPO誘導アリルエーテル生成物を  $173\text{ g}$ 得た。

40

【0257】

比較試料A1：HFPO誘導チオエーテルシラン ( $M_N = 1450$ )の調製

HFPO誘導チオエーテルシランは、その記載が本明細書に参照により援用される、米国特許第7,294,731号 (Flynnら)に記載の方法にほぼ従って、調製した。

50

数平均分子量が1450 g / モルに等しいHFPO誘導チオエーテルシランの調製は、次の通りであった。

【0258】

$C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、(40 g、0.028モル、 $M_n = 1250$ )、 $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$  (11.1 g、0.056モル、Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA) から入手)、酢酸エチル (65 mL)、NOVEC (商標) 7100 (65 mL)、及び2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (0.13 g、E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, DE, USA) から商品名VAZO64として入手)を、熱電対温度プローブ、磁気攪拌棒、及び水を満たした冷却器を備えた250 mL丸底フラスコ中で、窒素雰囲気下で混合した。次いで、反応槽内の雰囲気を、水アスピレータ及び乾燥窒素源に繋がれたFirestoneバルブを使用して、乾燥窒素で4回交換した。反応混合物を70 に加熱し、その温度に16時間保持した。溶媒を回転蒸発により除去した。過剰のシランを蒸留(200 mTorr、40 )により除去し、続いてPF-5060DL(300 mL)を加えた。次に、この溶液をアセトン(150 mL)で洗浄した。下部のフッ素性化学物質相を分離し、PF-5060DLを回転蒸発により除去して、39 gのHFPO誘導チオエーテルシランを得た。

10

【0259】

比較試料A2：HFPO誘導チオエーテルシラン( $M_N = 3300$ )の調製

数平均分子量が3300 g / モルに等しいHFPO誘導チオエーテルシランの調製は、次の通りであった。

20

【0260】

$C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、(15.7 g、0.0051モル、 $M_n = 3100$ )、 $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$  (4.0 g、0.02モル)、酢酸エチル (45 g)、NOVEC (商標) 7100 (45 g)、及び2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (0.1 g)を、熱電対温度プローブ、磁気攪拌棒、及び水を満たした冷却器を備えた250 mL丸底フラスコ中で、窒素雰囲気下で混合した。次いで、反応槽内の雰囲気を、水アスピレータ及び乾燥窒素源に繋がれたFirestoneバルブを使用して、乾燥窒素で4回交換した。反応混合物を63 に加熱し、その温度で64時間保持し、その間に反応は完全に均質になった。回転蒸発により溶媒を除去し、PF-5060DL(350 mL)を加えた。次に、この溶液をアセトン(150 mL)で洗浄した。下部のフッ素性化学物質相を分離し、続いてPF-5060DLを回転蒸発により除去して、12.6 gのHFPO誘導チオエーテルシランを得た。

30

【0261】

試料A3：HFPO誘導チオエーテルシラン( $M_N = 5860$ )の調製

数平均分子量が5860 g / モルに等しいHFPO誘導チオエーテルシランの調製は、次の通りであった。

【0262】

$C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$ 、(24.9 g、0.0044モル、 $M_n = 5665$ )、 $HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$  (3.4 g、0.018モル)、酢酸エチル (20 g)、NOVEC (商標) 7200 (80 g)、及び2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (0.3 g)を、熱電対温度プローブ、マグネチックスターラーバー、及び水を満たした冷却器を備えた250 mL丸底フラスコ中で、窒素雰囲気下で混合した。次いで、反応槽内の雰囲気を、水アスピレータ及び乾燥窒素源に繋がれたFirestoneバルブを使用して、乾燥窒素で4回交換した。反応混合物を65 に加熱し、その温度で16時間保持し、その間に反応は完全に均質になった。回転蒸発により溶媒を除去し、PF-5060DL(300 mL)を加えた。次に、この溶液をアセトン(150 mL)で洗浄した。下部のフッ素性化学物質相を分離し、続いてPF-5060DLを回転蒸発により除去して、23.7 gの

40

50

HFPPO誘導エーテルシランを得た。依然としていくらかのアリルエーテル出発原料がこの反応に残っていたので、反応混合物をNOVEC(商標)7200(100mL)に溶解し、 $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (10.0g、0.051モル)、及び2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(0.7g)で処理し、上述のように窒素でパージ後、65に加熱し、その温度に16時間保持した後、同様の仕上げを行い、アリルエーテルが完全に消費された最終シラン生成物を得た。

#### 【0263】

比較試料B1: HFPPO誘導エーテルシラン( $M_N = 2420$ )の調製

HFPPO誘導アリルエーテル、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ( $M_N = 2300$ 、25g、0.0109モル、上記の $M_N = 5900$ のアリルエーテルに関する記載とほぼ同じように調製)、及び1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(50mL、TCI America(Portland OR, USA)から入手)を、熱電対、並びに乾燥窒素源及び鉱油のパプラーに繋がるガラスT字管を最上部に取り付けた冷却器を備えた100mL丸底フラスコに入れた。次いで反応溶液を60に加熱し、トリクロロシラン(6.68g、0.049モル、Alfa Aesar(Ward Hill, MA, USA)から入手)を加えた。次いで、白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン中の溶液(Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI, USA)から入手した、約2重量%のPtのものを0.15g)を、60に保持した溶液に、各2時間かけて3回、毎回約0.05gの単位で加えた。溶液を、更に2時間60で保持した。次いで、均質溶液を室温に冷却し、過剰のシランを真空下で除去した。次いで、残った混合物にオルトギ酸トリメチル(14.2g、0.134モル、Alfa Aesar(Ward Hill, MA, USA)から入手)溶液とメタノール(0.5g)との溶液を加えた。16時間、混合物を60に加熱した。更に15gのメタノールを添加し、45分間、混合物を60に加熱した。温かい溶液を分液漏斗に移し、室温まで冷却した。下相を分離し、シラン中に残る少量の溶媒を減圧(50、2kPa(15torr))で回転蒸発により除去し、20.3gの透明なHFPPO誘導エーテルシラン( $M_N = 2420$ )、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ を得た。

#### 【0264】

試料B2: HFPPO誘導エーテルシラン( $M_N = 5711$ )の調製

上記のように調製したHFPPO誘導アリルエーテル、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ( $M_N = 5588$ 、20.4g、0.0037モル)、及び1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(50mL)を、熱電対、並びに乾燥窒素源及び鉱油のパプラーに繋がるガラスT字管を最上部に取り付けた冷却器を備えた100mL丸底フラスコに入れた。次に、反応溶液を60に加熱し、トリクロロシラン(5.6g、0.041モル)を添加した。次いで、白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン中の溶液(約2重量%のPtのものを0.15g)を、溶液に、各3時間かけて3回、毎回約0.05gの単位で加えた。溶液を、更に3時間60で保持した。次いで、均質溶液を室温に冷却し、過剰のシランを真空下で除去した。次いで、残った混合物にオルトギ酸トリメチル(10.0g、0.094モル)とメタノール(0.5g)との溶液を加えた。16時間、混合物を60に加熱した。更に10gのメタノールを添加し、45分間、混合物を60に加熱した。温かい溶液を分液漏斗に移し、室温まで冷却した。下相を分離し、シラン中に残る少量の溶媒を減圧(50、2kPa(15torr))で回転蒸発により除去し、16.8gの透明なHFPPO誘導エーテルシラン( $M_N = 5711$ ) $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ を得た。

#### 【0265】

試料C1: HFPPO誘導エーテルシラン( $M_N = 7124$ )の調製

上記のように調製したHFPO誘導アリルエーテル、 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$  ( $M_N = 7002$ 、 $43.4$  g、 $0.0062$  モル)、及び1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(164 g、Alfa Aesarより購入可能)を、熱電対、並びに乾燥室素源及び鉍油のパプラーに繋がるガラスT字管を最上部に取り付けた冷却器を備えた500 mL丸底フラスコに入れた。トリクロロシラン(11.7 g、0.086 モル)を添加し、反応溶液を60 に加熱した。次に、白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(約2重量%のPtのものを、約0.4 g)をこの溶液に添加し、溶液を60 で16時間保持した。次いで、均質溶液を室温に冷却し、過剰のシランを真空下で除去した。次いで、残存する混合物に、オルトギ酸トリメチル(9.1 g、0.085 モル)を加え、混合物を16時間60 に加熱した。溶液を分液漏斗に移し、メタノール(200 mL)を加えた。下相を分離し、シラン中に残る少量の溶媒を減圧(50、2 kPa(15 torr))で回転蒸発により除去し、43.6 gの透明なHFPO誘導エーテルシラン( $M_N = 7124$ ) $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ を得た。

10

【0266】

試料C2: HFPO誘導エーテルシラン( $M_N = 14634$ )の調製

上記のように調製したHFPO誘導アリルエーテル、 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH=CH_2$  ( $M_N = 14500$ 、 $37.3$  g、 $0.0026$  モル)、及び1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(166 g)を、熱電対、並びに乾燥室素源及び鉍油のパプラーに繋がるガラスT字管を最上部に取り付けた冷却器を備えた500 mL丸底フラスコに入れた。トリクロロシラン(6.76 g、0.049 モル)を添加し、反応溶液を60 に加熱した。次に、白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液(約2重量%のPtのものを、約0.4 g)をこの溶液に添加し、溶液を60 で16時間保持した。次いで、均質溶液を室温に冷却し、過剰のシランを真空下で除去した。次いで、残存する混合物に、オルトギ酸トリメチル(5.3 g、0.05 モル)を加え、混合物を16時間60 に加熱した。溶液を分液漏斗に移し、メタノール(200 mL)を加えた。下相を分離し、メタノール(50 mL)で2回洗浄し、残留物をNOVEC(商標)7200にとり、溶媒を減圧(50、2 kPa(15 torr))で回転蒸発により除去し、37 gの透明なHFPO誘導エーテルシラン( $M_N = 14634$ )、 $C_3F_7O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ を得た。

20

30

【0267】

実施例9: 比較試料A1及びA2並びに試料A3

下記のすべての試料を、洗浄したフロートガラス基材にコーティングし、硬化させ、特に断りのない限り、上記の方法(付着方法)に従って試験した。試料を上記の第2の方法に従って洗浄した。

【0268】

比較試料A1(CSA1)については、洗浄したフロートガラスプレート基材に、20重量%のHFPO誘導チオエーテルシラン( $MW 1450$ )のNOVEC(商標)7200溶液2.5 gを、総重量が20 gとなるようにNOVEC(商標)7300で希釈した溶液で、スプレーコーティングした。

40

【0269】

比較試料A2(CSA2)については、洗浄したフロートガラスプレート基材に、20重量%のHFPO誘導チオエーテルシラン( $MW 3300$ )のNOVEC(商標)7200溶液2.5 gを、総重量が20 gとなるようにNOVEC(商標)7300で希釈した溶液で、スプレーコーティングした。

【0270】

試料A3については、洗浄したフロートガラスプレート基材に、20重量%のHFPO誘導チオエーテルシラン( $MW 5860$ )のNOVEC(商標)7200溶液2.5 gを

50

、総重量が20gとなるようにNOVEC（商標）7300で希釈した溶液で、スプレーコーティングした。

【0271】

比較試料A1及びA2並びに試料A3のすべての試料を、135で10分間硬化させた。放置後、試料を洗浄し、最初の接触角の測定を行った。次いで、上記の第1の摩耗試験方法に従い試料を摩耗した。上記のように、それぞれ1000サイクルの摩耗試験後に接触角の測定を行った。試験結果を下記表5に要約する。

【表5】

表5

	摩耗サイクル後のH <sub>2</sub> O接触角(度)				
	0	2500	5000	7500	10000
CSA1	111.1	108.5	99.7	96.8	80.5
CSA2	115.1	114.4	110.4	103	79.6
A3	115.7	114.7	110.3	107.6	90.3
	摩耗サイクル後のHD接触角(度)				
	0	2500	5000	7500	10000
CSA1	74.5	70.6	68	58.7	46.3
CSA2	69.4	74.6	74.9	67.3	62.5
A3	68.1	71.6	70.7	68.7	69.4

10

【0272】

表5は、10,000サイクル完了後、比較試料A1及びA2の水接触角及びHD接触角が、試験終了時、コーティング性能がほぼ保持された試料A3の値と比較して、顕著に低下したことを示している。

20

【0273】

実施例10：比較試料B1及び試料B2

下記のすべての試料を、洗浄したフロートガラス基材にコーティングし、硬化させ、特に断りのない限り、上記の方法（付着方法）に従って試験した。試料を上記の第2の方法に従って洗浄した。

【0274】

比較試料B1（CSB1）については、洗浄したフロートガラスプレート基材に、20重量%のHFPO誘導エーテルシラン（MW2420）のNOVEC（商標）7200溶液2.5gを、総重量が20gとなるようにNOVEC（商標）7300で希釈した溶液で、スプレーコーティングした。

30

【0275】

試料B2については、洗浄したフロートガラスプレート基材に、20重量%のHFPO誘導エーテルシラン（MW5711）のNOVEC（商標）7200溶液2.5gを、総重量が20gとなるようにNOVEC（商標）7300で希釈した溶液で、スプレーコーティングした。

【0276】

すべての試料を185で60分間硬化させた。放置後、試料を洗浄し、最初の接触角の測定を行った。次いで、上記の摩耗試験方法2に従い試料を摩耗した。上記のように、それぞれ1000サイクルの摩耗試験後に接触角の測定を行った。試験結果を下記表6に要約する。

40

【表 6】

表 6

	摩耗サイクル後のH <sub>2</sub> O接触角(度)			
	0	1000	2000	3000
CSB1	116.2	114.5	45.0	45.0
B2	117.3	113.8	111.3	103.7
	摩耗サイクル後のHD接触角(度)			
	0	1000	2000	3000
CSB1	73.0	71.0	15.0	15.0
B2	73.1	72.0	68.5	68.4

10

## 【0277】

表 6 は、2000 サイクル完了時、45 度の水接触角及び 15 度の HD 接触角が示すように、CSB1 は完全なコーティング破壊となったことを示している。これらの値は、未コーティングのガラス上の接触角と一致している。3000 サイクル後、B2 は接触角の極めて小さい低下を示した。

## 【0278】

実施例 11：試料 C1 及び C2

下記のすべての試料を、洗浄した化学強化ガラス基材上にコーティングし、硬化させ、特に断りのない限り、上記の方法（液体付着）に従って試験した。試料を、上記のように方法 1、続いて方法 3 により洗浄した。

20

## 【0279】

試料 C1 については、洗浄した化学強化ガラスプレート基材に、20 重量%の HFPO 誘導エーテルシラン（MW7124）の NOVEC（商標）7200 溶液 2.5 g を、総重量が 20 g となるように NOVEC（商標）7300 で希釈した溶液で、スプレーコーティングした。

## 【0280】

試料 C2 については、洗浄した化学強化ガラスプレート基材に、20 重量%の HFPO 誘導エーテルシラン（MW14634）の NOVEC（商標）7200 溶液 2.5 g を、総重量が 20 g となるように NOVEC（商標）7300 で希釈した溶液で、スプレーコーティングした。

30

## 【0281】

C1 及び C2 のすべての試料を 185 で 60 分間以上硬化させた。放置後、試料を洗浄し、最初の接触角の測定を行った。次いで、上記の摩耗試験方法 2 に従い試料を摩耗した。上記の摩耗試験の最初の 2000 サイクル後、次いで 3000 サイクルを完了後に、接触角の測定を行った。試験結果を下記表 7 に要約する。

## 【表 7】

表 7

	摩耗サイクル後のH <sub>2</sub> O接触角(度)		
	0	2000	3000
C1	118.8	105.2	98.7
C2	116.0	113.1	107.0
	摩耗サイクル後のHD接触角(度)		
	0	2000	3000
C1	72.1	66.6	63.6
C2	77.8	71.8	70.1

40

## 【0282】

表 7 は、3000 サイクルの完了時、試料 C1 及び C2 の両方とも、水接触角及び HD 接触角の低下がきわめて小さかったことを示す。表 7 は、分子量の増加がコーティング耐

50

久性の改善となることも示している。

【0283】

実施例12：比較試料4A及び4B並びに試料4C

下記のすべての試料を、洗浄したフロートガラス基材上にコーティングし、硬化させ、特に断りのない限り、上記の方法（液体付着）に従って試験した。

【0284】

比較試料4A（CS4A）は、未コーティングのフロートガラスであった。

【0285】

比較試料4B（CS4B）は、20重量%のHFPO誘導エーテルシラン（MW2420）のNOVEC（商標）7200溶液2.5gを、総重量が20gとなるようにNOVEC（商標）7300で希釈した溶液でコーティングした。

10

【0286】

試料4Cは、20重量%のHFPO誘導エーテルシラン（MW5711）のNOVEC（商標）7200溶液2.5gを、総重量が20gとなるようにNOVEC（商標）7300で希釈した溶液でコーティングした。

【0287】

試料4Dは、20重量%のHFPO誘導エーテルシラン（MW7112）のNOVEC（商標）7200溶液2.5gを、総重量が20gとなるようにNOVEC（商標）7300で希釈した溶液でコーティングした。

20

【0288】

次いで、比較試料4B並びに試料4C及び4Dのコーティングしたガラス基材を、185で60分間硬化させた。30分間冷却後、コーティングしたガラス基材を制御された温度及び湿度の部屋に置き3日間寝かせた。摩擦係数を測定し、表8に報告した。

【表8】

表8

	CoF(単位なし)
CS4A	0.55
CS4B	0.35
4C	0.30
4D	0.28

30

【0289】

表8は、異なる分子量のコーティングを適用することにより、摩擦係数が変化したことを示す。未コーティングのフロートガラスが最高のCoFを有し、一方、コーティングされたフロートガラスはより低い（そしてより望ましい）CoFを有していた。フロートガラス上の好適なCoFは、約0.35未満である。

【0290】

ケイ素含有DLG結合層のプラズマ蒸着

40

サファイア及びニッケル基材に、その全体を参照により本明細書に援用する米国特許第7,125,603号の実施例9に記載のものと概ね類似した種類の装置及び手順を用いてプラズマ処理して、DLGフィルムを蒸着した。基材に、O<sub>2</sub>のみ（テトラメチルシラン（TMS）が全く存在しない。）の予備プラズマ処理を、500標準cm<sup>3</sup>/分の流量及び500ワット（W）の出力で、4分間実施した。この酸素プラズマ洗浄工程の直後に、テトラメチルシラン蒸気を150標準cm<sup>3</sup>/分の流量でチャンバに導入してDLGフィルムを蒸着し、酸素流を500sccmに維持した。プラズマ出力条件は500Wで同一に維持し、DLG蒸着工程を4秒間継続した。この後、TMSの流れを停止し、プラズマを、純酸素ガスで500標準cm<sup>3</sup>/分及び500Wで更に1分間継続した。この後、プラズマ出力を停止し、ガスを遮断し、チャンバを排気して大気圧にした。排気時に基材

50

をチャンバから取り出した。

【0291】

D L G 結合層への局所コーティングの適用

ケイ素含有 D L G 結合層をサファイア及びニッケル円盤の 1 つの面に蒸着した後、その試料を次の 3 種類の異なる溶液に 10 秒間浸漬した。

【0292】

溶液 1 : E G C 1 7 2 0 これは、3 M Company ( Saint Paul , MN ) から NOVEC E G C 1 7 2 0 として入手可能な市販製品であり、ペルフルオロポリエーテル ( P F P E ) アミドシラン活性化化合物を含有する。この化学物質は、過去に発行された米国特許第 8 , 1 5 8 , 2 6 4 号に開示されており、その全体を参照により本明細書に援用する。

10

【0293】

溶液 2 : NOVEC 2 2 0 2 これは、3 M Company ( Saint Paul , MN ) から NOVEC 2 2 0 2 として入手可能な市販の新製品であり、新規な化学物質である 8 K の分子量を有するヘキサフルオロプロピレンオキシド ( H F P O ) エーテルシランを含有する。この新規な化学物質は、その全体を参照により本明細書に援用する国際公開第 2 0 1 3 1 2 6 2 0 8 ( A ) 号の実施例 C 1 に公称的に開示されているが、平均分子量はわずかに高く、8 K で、その分布の尾部は 7 K にまで及んだ。

【0294】

溶液 3 : G P 9 1 3 これは、Genesee Polymers Corporation ( Burton , MI ) から市販製品として入手可能であり、エトキシ官能性ポリジメチルシロキサンを含有し、0 . 1 % の濃度までトルエン中に希釈されている。

20

【0295】

温水浸漬試験

5 0 0 m L の蒸留水を、1 0 0 0 m L ガラスビーカーに加え、ホットプレート上で加熱し、磁気攪拌棒で攪拌した。水浴の温度が 9 5 に達した後、コーティングした試料をビーカーに入れ、そのまま 3 0 分間ビーカー内に置いた。3 0 分後、試料を取出し、放冷した。フッ素性化学物質層の存在は、コーティングした面上にシャープピー油性マーカーで書くことによって判断した。試験の結果を、以下のスライドにまとめる。

【0296】

内燃機関構成部品の実施形態

1 . 防汚 ( 例えば、耐コーキング ) 性を有する内燃機関の構成部品であって、上記構成部品が、

金属表面と、

当該金属表面の少なくとも一部分上の、ケイ素、酸素、及び水素を含むプラズマ蒸着形成層と、

当該層の表面の少なくとも一部分上の、少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物の防汚コーティングと、を含む、構成部品。

30

【0297】

2 . 上記層が、オルガノシリコン又はシラン化合物のうちの少なくとも 1 つを含むガスをイオン化することによって形成された、実施形態 1 に記載の構成部品。

40

【0298】

3 . オルガノシリコン又はシラン化合物のうちの少なくとも 1 つの、ケイ素が、ガスの全原子量を基準にしてガスの少なくとも約 5 原子 % の量で存在する、実施形態 2 に記載の構成部品。

【0299】

4 . ガスがオルガノシリコンを含む、実施形態 2 又は 3 に記載の構成部品。

【0300】

5 . オルガノシリコンがテトラメチルシランを含む、実施形態 4 に記載の構成部品。

【0301】

50

6. 上記層が炭素を更に含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0302】

7. ガスがシラン化合物を含む、実施形態 2 又は 3 に記載の構成部品。

【0303】

8. シラン化合物が SiH<sub>4</sub> を含む、実施形態 7 に記載の構成部品。

【0304】

9. ガスが酸素を更に含む、実施形態 2 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0305】

10. ガスが、アルゴン、アンモニア、水素、及び窒素のうち少なくとも 1 つを更に含む、実施形態 9 に記載の構成部品。

10

【0306】

11. ガスが、アンモニア、水素、及び窒素のうち少なくとも 1 つの総量がガスの少なくとも約 5 モル% であって約 50 モル% 以下であるように、アンモニア、水素、及び窒素のうち少なくとも 1 つを更に含む、実施形態 10 に記載の構成部品。

【0307】

12. 上記層のプラズマ蒸着が、約 5 秒以上であって約 15 秒以下の時間で実施された、実施形態 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0308】

13. 上記時間が約 10 秒である、実施形態 12 に記載の構成部品。

【0309】

20

14. 上記金属表面が、上記層のプラズマ蒸着の前に酸素プラズマに曝露された、実施形態 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0310】

15. 上記層が酸素プラズマに曝露された、実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

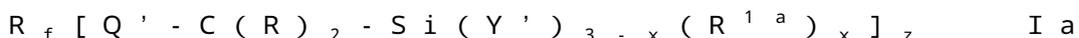
【0311】

16. 少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、ポリフルオロポリエーテルシランである、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0312】

30

17. ポリフルオロポリエーテルシランが、式 I a



[ 式中、R<sub>f</sub> は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、

Q' は、有機二価連結基であり、

各 R は独立して、水素又は C<sub>1-4</sub> アルキル基であり、

各 Y' は、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、及びアリーロキシ基からなる群から独立して選択される加水分解性基であり、

R<sup>1a</sup> は、C<sub>1-8</sub> アルキル基又はフェニル基であり、

x は、0 又は 1 又は 2 であり、

z は、1、2、3、又は 4 である。 ] のものである、実施形態 16 に記載の構成部品。

40

【0313】

18. ポリフルオロポリエーテルセグメント、R<sub>f</sub> が、 - ( C<sub>n</sub> F<sub>2n</sub> O ) - 、

- ( C F ( Z ) O ) - 、 - ( C F ( Z ) C<sub>n</sub> F<sub>2n</sub> O ) - 、 - ( C<sub>n</sub> F<sub>2n</sub> C F ( Z )

O ) - 、 - ( C F<sub>2</sub> C F ( Z ) O ) - [ 式中、Z はペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、この各々が直鎖状、分枝状、又は環状であることができ、1 ~ 9 個の炭素原子及び酸素含有又は酸素置換の場合に 4 個までの酸素原子を有することができ、n は 1 ~

12 の整数である。 ]、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるペルフッ素化

繰返し単位を含む、実施形態 17 に記載の構成部品。

【0314】

50

19.  $z$  が 2 であり、 $R_f$  が、 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、 $-CF(CF_3)-OCF_2CF(CF_3)_pO-R_f'-O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、及び  $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$  [ 式中、 $R_f'$  は、少なくとも 1 個の炭素原子を含有し、 $O$  又は  $N$  が鎖に割り込んだ二価のペルフルオロアルキレン基であり、 $m$  は 1 ~ 50 であり、 $p$  は 3 ~ 40 である。] からなる群から選択される、実施形態 17 又は実施形態 18 に記載の構成部品。

【0315】

20.  $R_f$  が、 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$  であり、 $Q'-C(R)_2-Si(Y')_3-x(R^{1a})_x$  が  $C(O)NH(CH_2)_3Si(OR')_3$  [ 式中、 $R'$  はメチル又はエチルである。] である、実施形態 19 に記載の構成部品。

10

【0316】

21. 少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、有機溶媒を更に含む、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0317】

22. ポリフルオロポリエーテルシランが、ポリフルオロポリエーテルシランと有機溶媒とを含む組成物として適用された、実施形態 16 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0318】

23. 有機溶媒がフッ素化溶媒である、実施形態 21 又は実施形態 22 に記載の構成部品。

20

【0319】

24. 溶媒が低級アルコールである、実施形態 21 又は実施形態 22 に記載の構成部品。

【0320】

25. 少なくとも 1 つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物が酸を更に含む、実施形態 24 に記載の構成部品。

【0321】

26. 少なくとも部分的にフッ素化された組成物が実施形態 16 ~ 20 のいずれか 1 つに記載の少なくとも 1 つのシラン基を含み、ポリフルオロポリエーテルシランが化学蒸着によって適用された、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

30

【0322】

27. 上記構成部品が、上記防汚コーティングが適用された後で高温に曝された、実施形態 1 ~ 15、21、並びに実施形態 21 に従属する実施形態 23、24、及び 25 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

【0323】

28. 上記構成部品が、ポリフルオロポリエーテルシランが適用された後で高温に曝された、実施形態 16 ~ 20、22、実施形態 22 に従属する実施形態 23、24、及び 25、並びに実施形態 26 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

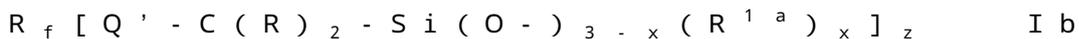
40

【0324】

29. 上記構成部品が、上記防汚コーティングが適用された後で約 15 から約 30 までの範囲の温度で乾燥された、実施形態 25 に記載の構成部品。

【0325】

30. 上記層が、少なくとも 10 原子%のケイ素、少なくとも 10 原子%の酸素、及び少なくとも 5 原子%の水素を含み、ここで全ての原子%の値は上記層の全原子量を基準としており、上記防汚コーティングが、次式 I b



[ 式中、 $R_f$  は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、 $Q'$  は、有機二価連結基であり、

50

各 R は独立して、水素又は C<sub>1</sub> ~ 4 アルキル基であり、  
 R<sup>1a</sup> は、C<sub>1</sub> ~ 8 アルキル基又はフェニル基であり、  
 x は、0 又は 1 又は 2 であり、  
 z は、1、2、3、又は 4 である。] のポリフルオロポリエーテルシラン基を含むポリフルオロポリエーテル含有コーティングであり、これは少なくとも 1 つの共有結合を上記層と共有する、実施形態 1 ~ 29 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

## 【0326】

31. 上記層が、上記層の全原子量を基準にして、少なくとも約 20 原子%のケイ素を含む、実施形態 30 に記載の構成部品。

## 【0327】

32. 上記層が、上記層の全原子量を基準にして、少なくとも約 15 原子%の酸素を更に含む、実施形態 30 又は 31 に記載の構成部品。

## 【0328】

33. 炭素又は窒素のうちの少なくとも 1 つの全原子含有量が上記層の全原子量を基準にして少なくとも 5 原子%であるように、上記層が炭素又は窒素の少なくとも 1 つを更に含む、実施形態 30 ~ 32 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

## 【0329】

34. 炭素の全原子含有量が上記層の全原子量を基準にして少なくとも 5 原子%であるように、上記層が炭素を更に含む、実施形態 33 に記載の構成部品。

## 【0330】

35. 上記層の厚さが少なくとも約 0.5 nm であり、かつ約 100 nm 以下である、実施形態 30 ~ 34 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

## 【0331】

36. 上記層の厚さが少なくとも約 1 nm であって約 10 nm 以下である、実施形態 35 に記載の構成部品。

## 【0332】

37. ポリフルオロポリエーテルセグメント、R<sub>f</sub> が、- (C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>O) -、- (CF(Z)O) -、- (CF(Z)C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>O) -、- (C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>CF(Z)O) -、- (CF<sub>2</sub>CF(Z)O) - [式中、Z はペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、この各々が直鎖状、分枝状、又は環状であることができ、1 ~ 9 個の炭素原子及び酸素含有又は酸素置換の場合に 4 個までの酸素原子を有することができ、n は 1 ~ 12 の整数である。]、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるペルフルオロ素化繰返し単位を含む、実施形態 30 ~ 36 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

## 【0333】

38. z が 2 であり、R<sub>f</sub> が、- CF<sub>2</sub>O (CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub> CF<sub>2</sub> -、- CF (CF<sub>3</sub>) - (OCF<sub>2</sub>CF (CF<sub>3</sub>))<sub>p</sub> O - R<sub>f'</sub> - O (CF (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub>O)<sub>p</sub> CF (CF<sub>3</sub>) -、- CF<sub>2</sub>O (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub> CF<sub>2</sub> -、及び  
 - (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O)<sub>p</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - [式中、R<sub>f'</sub> は、少なくとも 1 個の炭素原子を含有し、任意に O 又は N が鎖に割り込んだ二価のペルフルオロアルキレン基であり、m は 1 ~ 50 であり、p は 3 ~ 40 である。] からなる群から選択される、実施形態 30 ~ 36 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

## 【0334】

39. R<sub>f</sub> が、  
 - CF<sub>2</sub>O (CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub> CF<sub>2</sub> - であり、Q - C (R)<sub>2</sub> - Si (Y)<sub>3</sub> - x (R<sup>1</sup>)<sub>x</sub> が C (O)NH (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Si (OR<sup>1</sup>)<sub>3</sub> [式中、R<sup>1</sup> はメチル又はエチルである。] である、実施形態 38 に記載の構成部品。

## 【0335】

40. 上記金属表面が硬質面を含む、実施形態 1 ~ 29 のいずれか 1 つに記載の構成部品又は実施形態 30 ~ 39 のいずれか 1 つに記載の構成部品。

10

20

30

40

50

## 【0336】

41．上記金属表面がクロム又はクロム合金を含む、実施形態1～40のいずれか1つに記載の構成部品。

## 【0337】

42．上記防汚コーティングが、約5500を超える分子量を有するヘキサフルオロプロピレンオキシド誘導シランポリマーを含み、

上記防汚コーティングが、(a)10000回の摩耗サイクル後に約27%未満減少する水接触角と、(b)約2～約15nmの厚さと、(c)約0.35未満の一定摩擦係数と、を有する、実施形態1～41のいずれか1つに記載の構成部品。

## 【0338】

43．上記防汚コーティングの水接触角が、10000回の摩耗サイクル後に約25%未満減少する、実施形態42に記載の構成部品。

## 【0339】

44．上記防汚コーティングのヘキサデカン接触角が、10000回の摩耗サイクル後に約8%未満減少する、実施形態42又は43に記載の構成部品。

## 【0340】

45．上記防汚コーティングのヘキサデカン接触角が、10000回の摩耗サイクル後に約6%未満減少する、実施形態42又は43に記載の構成部品。

## 【0341】

46．上記防汚コーティングが約0.32未満の一定摩擦係数を有する、実施形態42～45のいずれか1つに記載の構成部品。

## 【0342】

47．上記防汚コーティングの分子量が単一の分子量に基づく、実施形態42～46のいずれか1つに記載の構成部品。

## 【0343】

48．上記防汚コーティングの分子量が1つを超える分子量に基づく、実施形態42～46のいずれか1つに記載の構成部品。

## 【0344】

49．上記構成部品が、燃料噴射ノズル、燃料噴射装置本体、吸気弁、吸気路、排気弁、動弁装置構成部品(例えば、ロッカーアーム、バルブリフター等)、排気ヘッド、冷却系統、油路、ピストン(例えば、ピストンクラウン、ピストンボウル等)、燃焼室表面、ガス再循環(EGR)構成部品(例えば、EGR弁)、又は空気/油分離器である、実施形態1～48のいずれか1つに記載の構成部品。

## 【0345】

内燃機関の実施形態

50．実施形態1～49のいずれか1つに記載の構成部品を含む内燃機関。

## 【0346】

製造方法の実施形態

51．ケイ素、酸素、及び水素を含む層を、上記構成部品の金属表面の少なくとも一部分上にプラズマ蒸着によって形成する工程と、

少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物を、ケイ素、酸素、及び水素を含む層の表面の少なくとも一部分に適用する工程と、を含む、実施形態1～49のいずれか1つに記載の構成部品の製造方法。

## 【0347】

52．ケイ素、酸素、及び水素を含む層を形成する工程が、オルガノシリコン又はシラン化合物のうちの少なくとも1つを含むガスをイオン化することを含む、実施形態51に記載の方法。

## 【0348】

53．オルガノシリコン又はシラン化合物のうちの少なくとも1つの、ケイ素が、ガスの全原子量を基準にしてガスの少なくとも約5原子%の量で存在する、実施形態52に記

10

20

30

40

50

載の方法。

【0349】

54．ガスがオルガノシリコンを含む、実施形態52又は53に記載の方法。

【0350】

55．オルガノシリコンがテトラメチルシランを含む、実施形態54に記載の方法。

【0351】

56．ケイ素、酸素、及び水素を含む層が、炭素を更に含む、実施形態51～55のいずれか1つに記載の方法。

【0352】

57．ガスがシラン化合物を含む、実施形態52又は実施形態53に記載の方法。

10

【0353】

58．シラン化合物が $\text{SiH}_4$ を含む、実施形態57に記載の方法。

【0354】

59．ガスが酸素を更に含む、実施形態52～58のいずれか1つに記載の方法。

【0355】

60．ガスが、アルゴン、アンモニア、水素、及び窒素のうち少なくとも1つを更に含む、実施形態59に記載の方法。

【0356】

61．ガスが、アンモニア、水素、及び窒素のうち少なくとも1つの総量がガスの少なくとも約5モル%であって約50モル%以下であるように、アンモニア、水素、及び窒素のうち少なくとも1つを更に含む、実施形態60に記載の方法。

20

【0357】

62．ケイ素、酸素、及び水素を含む層のプラズマ蒸着が、約5秒以上であって約15秒以下の時間で実施される、実施形態51～61のいずれか1つに記載の方法。

【0358】

63．上記時間が約10秒である、実施形態62に記載の方法。

【0359】

64．金属表面が、ケイ素、酸素、及び水素を含む層のプラズマ蒸着の前に酸素プラズマに曝露される、実施形態51～63のいずれか1つに記載の方法。

【0360】

65．ケイ素、酸素、及び水素を含む層が、酸素プラズマに曝露される、実施形態51～64のいずれか1つに記載の方法。

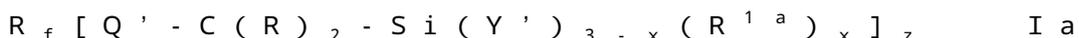
30

【0361】

66．少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、ポリフルオロポリエーテルシランである、実施形態51～65のいずれか1つに記載の方法。

【0362】

67．ポリフルオロポリエーテルシランが、式Ia



[式中、 $R_f$ は、一価又は多価ポリフルオロポリエーテルセグメントであり、

40

$Q'$ は、有機二価連結基であり、

各 $R$ は独立して、水素又は $C_{1-4}$ アルキル基であり、

各 $Y'$ は、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、ポリアルキレンオキシ、及びアリーロキシ基からなる群から独立して選択される加水分解性基であり、

$R^{1a}$ は、 $C_{1-8}$ アルキル基又はフェニル基であり、

$x$ は、0又は1又は2であり、

$z$ は、1、2、3、又は4である。]のものである、実施形態66に記載の方法。

【0363】

68．上記ポリフルオロポリエーテルセグメント、 $R_f$ が、 $-(C_n F_{2n} O)-$ 、

$-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_n F_{2n} O)-$ 、 $-(C_n F_{2n} CF(Z))$

50

0) -、- (CF<sub>2</sub>CF(Z)O) - [式中、Zはペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は酸素置換ペルフルオロアルコキシ基であり、この各々が直鎖状、分枝状、又は環状であることができ、1~9個の炭素原子及び酸素含有又は酸素置換の場合に4個までの酸素原子を有することができ、nは1~12の整数である。]、及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるペルフッ素化繰返し単位を含む、実施形態67に記載の方法。

【0364】

69. zが2であり、R<sub>f</sub>が、-CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF(CF<sub>3</sub>)-(OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>p</sub>O-R<sub>f</sub>'-O(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>CF<sub>2</sub>-、及び-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O)<sub>p</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- [式中、R<sub>f</sub>'は、少なくとも1個の炭素原子を含有し、O又はNが鎖に割り込んだ二価のペルフルオロアルキレン基であり、mは1~50であり、pは3~40である。]からなる群から選択される、実施形態67又は68に記載の方法。

10

【0365】

70. R<sub>f</sub>が、-CF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>p</sub>CF<sub>2</sub>-であり、Q'-C(R)<sub>2</sub>-Si(Y')<sub>3-x</sub>(R<sup>1a</sup>)<sub>x</sub>がC(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR')<sub>3</sub> [式中、R'はメチル又はエチルである。]である、実施形態69に記載の方法。

20

【0366】

71. 少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、有機溶媒を更に含む、実施形態51~65のいずれか1つに記載の方法。

【0367】

72. ポリフルオロポリエーテルシランが、ポリフルオロポリエーテルシランと有機溶媒とを含む組成物として適用される、実施形態66~70のいずれか1つに記載の方法。

【0368】

73. 有機溶媒がフッ素化溶媒である、実施形態71又は実施形態72に記載の方法。

【0369】

74. 溶媒が低級アルコールである、実施形態71又は実施形態72に記載の方法。

【0370】

75. 組成物が酸を更に含む、実施形態74に記載の方法。

30

【0371】

76. 少なくとも部分的にフッ素化された組成物が、実施形態66~70に記載の少なくとも1つのシラン基を含み、ポリフルオロポリエーテルシランが化学蒸着によって適用される、実施形態51~65のいずれか1つに記載の方法。

【0372】

77. 少なくとも1つのシラン基を含む少なくとも部分的にフッ素化された組成物の適用後に、金属表面を高温に曝すことを更に含む、実施形態51~65、71、並びに実施形態71に従属する実施形態73、74、及び75のいずれか1つに記載の方法。

【0373】

78. ポリフルオロポリエーテルシランの適用後に金属表面を高温に曝す工程を更に含む、実施形態66~70、72、実施形態72に従属する実施形態73、74、及び75、並びに実施形態76のいずれか1つに記載の方法。

40

【0374】

79. 組成物の適用後に金属表面を約15~約30の温度で自然乾燥する工程を更に含む、実施形態75に記載の方法。

【0375】

本明細書で引用した特許、特許文書、及び刊行物の全ての開示内容は、それぞれが個々に援用された場合と同様に、その全内容が参照により援用される。矛盾がある場合は、定義を含めて、本明細書に従うものとする。本発明の範囲及び趣旨を逸脱せずに、本発明の

50

様々な修正及び変更が当業者には明らかとなるであろう。例示的な実施形態及び実施例は例示のみを提供し、本発明の範囲の制限を意図しない。本発明の範囲は以下に記載する請求項にのみ制限される。

【図 1】

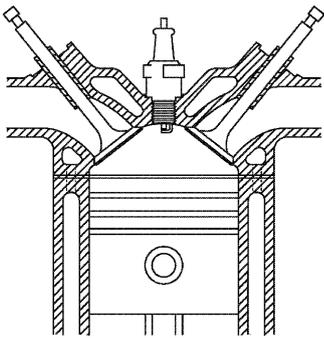


FIG. 1

【図 2】

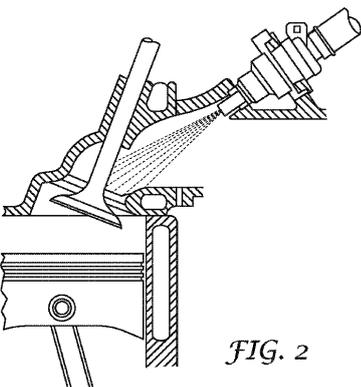


FIG. 2

【図 3 A】

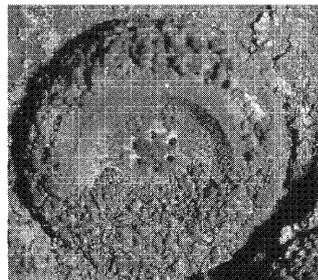


FIG. 3A

【図 3 B】

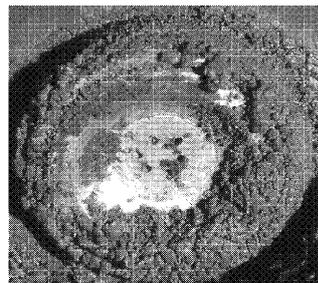


FIG. 3B

【 図 4 】

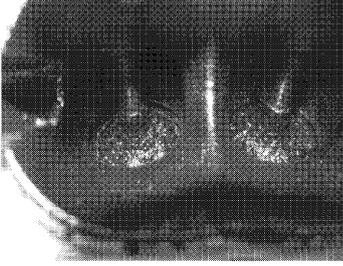


FIG. 4

【 図 6 】

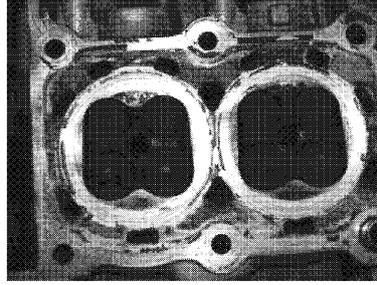


FIG. 6

【 図 5 】

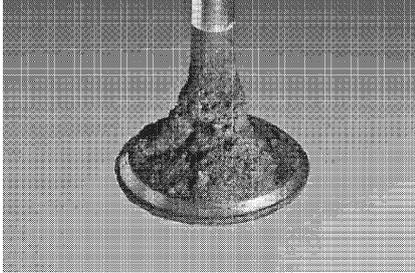


FIG. 5

【 図 7 】



FIG. 7

【 図 8 】

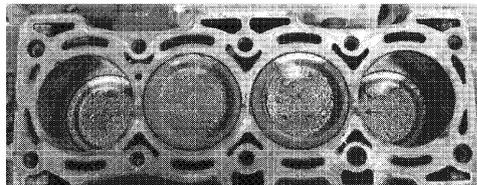


FIG. 8

【 図 9 】

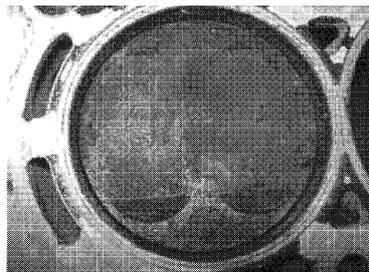
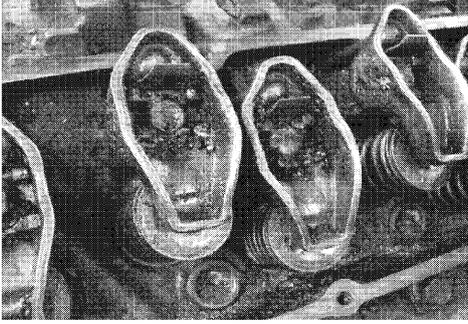


FIG. 9

【 図 10 】



*FIG. 10*

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/051326

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV. C23C16/02	C23C16/40	C23C16/56
B05D7/14	B05D1/00	C23C28/00
		B05D5/08
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C23C B05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/104594 A2 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; BESSHO TAKESHI [JP]; TAKATA SATOSHI [JP]) 1 September 2011 (2011-09-01) page 1, paragraph 2 page 3, paragraph 8 - page 4, paragraph 14 page 4, paragraph 16 - page 5, paragraph 19 page 8, paragraph 30 - page 10, paragraph 37 -----	1-15
Y	WO 2008/051789 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; DAVID MOSES M [US]; MARTIN STEVEN J) 2 May 2008 (2008-05-02) page 2, line 1 - page 3, line 12 page 5, line 3 - page 36, line 17 -----	1-15
Y	US 6 431 473 B2 (SHOUJI MITSUYOSHI [JP] ET AL) 13 August 2002 (2002-08-13) the whole document -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 January 2016		26/01/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Joffreau, P

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/051326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011104594 A2	01-09-2011	CA 2790864 A1	01-09-2011
		CN 103038292 A	10-04-2013
		EP 2539404 A2	02-01-2013
		JP 5083342 B2	28-11-2012
		JP 2011174435 A	08-09-2011
		US 2012312189 A1	13-12-2012
		WO 2011104594 A2	01-09-2011
WO 2008051789 A1	02-05-2008	AT 458839 T	15-03-2010
		CN 101528975 A	09-09-2009
		EP 2078103 A1	15-07-2009
		JP 5385146 B2	08-01-2014
		JP 2010507022 A	04-03-2010
		KR 20090081403 A	28-07-2009
		US 2010316868 A1	16-12-2010
WO 2008051789 A1	02-05-2008		
US 6431473 B2	13-08-2002	DE 19919413 A1	04-11-1999
		JP 3567732 B2	22-09-2004
		JP H11311168 A	09-11-1999
		US 6273348 B1	14-08-2001
		US 2001032896 A1	25-10-2001
		US 2001042801 A1	22-11-2001

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ネルソン, マイケル イー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

(72)発明者 デイヴィッド, モーゼス エム.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

(72)発明者 シャーク, ライアン シー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

Fターム(参考) 4F100 AA20B AB01A AB13A AB31A AK17C BA03 EH66B EH90C EJ42 EJ55A  
EJ86C GB51  
4K030 AA11 AA14 BA44 CA02 CA15 DA02 FA01 JA05 JA09 JA11  
JA16 LA23  
4K044 AA03 AA06 AB10 BA18 BA19 BA21 BB03 BC02 CA07 CA13  
CA53 CA62